Fisica atomica e fisica molecolare

Flaviano Morone

HILAMANONORO REFERENCE A ALTONICA MONTHER AND THE PROPERTY OF THE PROPERTY OF

Contents

1	Teo	ria delle perturbazioni	5		
	1.1	Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo	5		
	1.2	Perturbazione indipendente dal tempo	7		
	1.3	Perturbazione periodica	9		
2	Stati legati				
	2.1	Funzioni d'onda degli stati legati di atomi idrogenoidi	11		
3	Interazione di atomi ad un elettrone con la radiazione elettro-				
	mag	netica	15		
	3.1	Velocità di transizione	16		
	3.2	Approssimazione di dipolo	18		
	3.3	Coefficienti di Einstein	19		
	3.4	Regole di selezione	20		
4	Struttura fine 23				
	4.1	Energia cinetica	24		
	4.2	Spin orbita	24		
	4.3	Effetto Zeeman	25		
		4.3.1 Campo forte (effetto Zeeman normale)	26		
		4.3.2 Campo debole (effetto Zeeman anomalo	27		
_	A 4 = .	mi min alattumi	ด 1		
5		mi a più elettroni Campo elettrostatico medio	31 31		
	5.1				
	5.2	Metodo di Hartree	32		
6	Fisi	ca Molecolare	33		
	6.1	Considerazioni generali	33		
	6.2	Ordini di grandezza delle diverse energie	33		
	6.3	Ione molecolare H_2^+	34		
	6.4	Approssimazione di Born-Oppenheimer	35		
	6.5	Anarmonicità del potenziale	40		
	6.6	Distorsione centrifuga	41		
	6.7	Degenerazione dei livelli E_{ink}	41		
	6.8	Principio variazionale	42		
	6.9	Risoluzione dell'equazione d'onda elettronica (H_2^+)	43		

	6.9.2 Uso del principio variazionale	44 47 48
7	Molecole biatomiche omonucleari	49
8	Molecole biatomiche eteronucleari 8.1 Dimero omopolare	53 56
9	Trimero omopolare	57
10	-	61 63
11	Spettri molecolari 11.1 Transizioni vibrazionali	67 68
	MORONETHISTON	

Chapter 1

Teoria delle perturbazioni

1.1 Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo

Consideriamo un'hamiltoniana della forma $H = H_0 + \lambda H_1(t)$, dove H_0 è l'hamiltoniana imperturbata e $H_1(t)$ è una debole perturbazione. Sappiamo che

$$H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \ .$$
 (1.1)

Una soluzione generale può essere scritta come

$$\Psi_0 = \sum_k c_k^{(0)} \psi_k^{(0)} e^{-iE_k^{(0)} t/\hbar} . \tag{1.2}$$

Includendo il termine $H_1(t)$ dobbiamo risolvere

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \ . \tag{1.3}$$

Sviluppiamo Ψ nella base delle autofunzioni imperturbate:

$$\Psi) \sum_{k} c_{k}(t) \psi_{k}^{(0)} e^{-\imath E_{k}^{(0)} t/\hbar} , \qquad (1.4)$$

con $c_k(0) = c_k^{(0)}$ e $|c_k(t)|^2$ la probabilità che il sistema si trovi nello stato k al tempo t.

Inserendo nell'equazione di Schroedinger troviamo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{k} c_{k}(t) \psi_{k}^{(0)} e^{-iE_{k}^{(0)} t/\hbar} \right] = i\hbar \left[\sum_{k} \dot{c}_{k}(t) \psi_{k}^{(0)} e^{-iE_{k}^{(0)} t/\hbar} - \sum_{k} c_{k}(t) \psi_{k}^{(0)} e^{-iE_{k}^{(0)} t/\hbar} \frac{i}{\hbar} E_{k}^{(0)} \right] =$$

$$= [H_{0} + \lambda H_{1}(t)] \sum_{k} c_{k}(t) \psi_{k}^{(0)} e^{-iE_{k}^{(0)} t/\hbar} ,$$

$$(1.5)$$

da cui otteniamo

$$i\hbar \sum_{k} \dot{c}_{k}(t) \psi_{k}^{(0)} e^{-iE_{k}^{(0)}t/\hbar} = \sum_{k} c_{k}(t) \lambda H_{1}(t) \psi_{k}^{(0)} e^{-iE_{k}^{(0)}t/\hbar} \quad . \tag{1.6}$$

Moltiplicando scalarmente per $\psi_b^{*(0)}$ otteniamo

$$i\hbar \dot{c}_{b}(t)e^{-iE_{k}^{(0)}t/\hbar} = \sum_{k} c_{k}(t)\lambda[H_{1}]_{bk}(t)e^{-iE_{k}^{(0)}t/\hbar} ,$$

$$[H_{1}]_{bk}(t) = \int \psi_{b}^{*(0)}H_{1}(t)\psi_{k}^{(0)} d^{3}r = \langle \psi_{b}^{(0)}|H_{1}(t)|\psi_{k}^{(0)} \rangle ,$$

$$(1.7)$$

e quindi

$$\dot{c}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(t) \lambda [H_1]_{bk}(t) e^{i\omega_{bk}t} , \qquad (1.8)$$

con

$$\omega_{bk} = \frac{E_b^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar} \,. \tag{1.9}$$

Sviluppo i coefficienti $c_k(t)$ in serie di potenze di λ :

$$c_k(t) = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots$$
 (1.10)

Quindi

$$\dot{c}_b^{(0)} + \lambda \dot{c}_b^{(1)} + \lambda^2 \dot{c}_b^{(2)} + \dots = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \left[c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots \right] \lambda [H_1]_{bk}(t) e^{i\omega_{bk}t} , \quad (1.11)$$

da cui

$$\dot{c}_b^{(0)} = 0 \rightarrow c_b^{(0)} = \cos t = c_b(0) ,$$
 (1.12)

dove $c_b(0)$ è la condizione iniziale del problema.

Supponiamo che il sistema sia inizialmente in uno stato ben definito $\psi_a^{(0)}$ di energia $E_a^{(0)}$, cosicché

$$c_k^{(0)} = \begin{cases} 0 & k \neq a \\ 1 & k = a \end{cases} , \tag{1.13}$$

per cui avremo

$$\dot{c}_b^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k^{(0)} [H_1]_{bk}(t) e^{i\omega_{bk}t} = \frac{1}{i\hbar} [H_1]_{ba}(t) e^{i\omega_{ba}t} , \qquad (1.14)$$

da cui per b = a otteniamo

$$c_a^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t [H_1]_{aa}(t') dt' . \qquad (1.15)$$

mentre per $b \neq a$

$$c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t [H_1]_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt' , \qquad (1.16)$$

dove la costante di integrazione è uguale a zero, cosicché $c_a^{(1)}(t)$ e $c_b^{(1)}(t)$ si annullano per $t = t_0$, cioè nel limite in cui la perturbazione svanisce.

Definiamo allora la probabilità di transizione da $a \to b$ al 1º ordine nella teoria delle perturbazioni come

$$P_{ba}^{(1)}(t) = |c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t [H_1]_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt' \right|^2 , \quad b \neq a .$$
 (1.17)

D'altra parte il coefficiente $c_a(t)$ al 1° ordine è

$$c_a(t) \sim c_a(0) + c_a^{(1)}(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t [H_1]_{aa}(t') dt' \sim \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [H_1]_{aa}(t') dt'\right],$$
(1.18)

cosicché

$$|c_a(t)|^2 \sim 1$$
, (1.19)

e l'effetto principale della perturbazione sullo stato iniziale è essenzialmente quello di cambiare solo la sua fase.

1.2 Perturbazione indipendente dal tempo

In questo caso abbiamo (ponendo $t_0 = 0$)

$$\begin{cases}
c_a^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} [H_1]_{aa} t \\
c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar\omega_{ba}} [H_1]_{ba} (1 - e^{i\omega_{ba}t})
\end{cases}$$
(1.20)

Quindi la probabilità di transizione diventa

$$P_{ba}^{(1)}(t) = |c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{2}{(\hbar\omega_{ba})^2} |[H_1]_{ba}|^2 (1 - \cos\omega_{ba}t) = \frac{2}{\hbar^2} |[H_1]_{ba}|^2 \frac{2\sin^2(\omega_{ba}t/2)}{\omega_{ba}^2} = \frac{2}{\hbar^2} |[H_1]_{ba}|^2 F(t, \omega_{ba}),$$
(1.21)

dove

$$F(t,\omega) = \frac{2\sin^2(\omega t/2)}{\omega^2} , \qquad (1.22)$$

con

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t,\omega) \ d\omega = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\omega t/2)}{\omega^2} \ d\omega = \pi t \ . \tag{1.23}$$

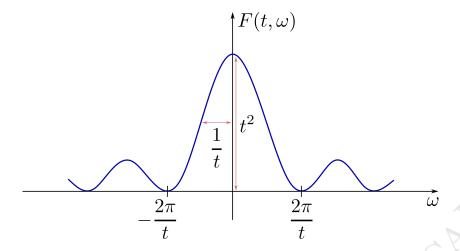
Inoltre

$$F(t,\omega) \sim_{t\to\infty} \pi t \delta(\omega)$$
 (1.24)

Le transizioni favorite saranno quelle verso stati la cui energia è all'interno di una banda

$$\delta E = \frac{2\pi\hbar}{t} \tag{1.25}$$

intorno all'energia $E_a^{(0)}$. Quindi l'energia imperturbata $E_a^{(0)}$ è conservata a meno di $\frac{2\pi\hbar}{t}$. Questo vuol dire che la legge di conservazione dell'energia può essere verificata



mediante due **misure** soltanto al meno di una grandezza dell'ordine $\hbar/\Delta t$ dove Δt è l'intervallo di tempo fra le 2 misure (la perturbazione fornisce un modo per misurare l'energia del sistema inducendo transizioni da $a \to b$.)

Consideriamo la probabilità di transizione come funzione di t. Ci sono 2 casi:

1.
$$\omega_{ba} = 0 \text{ e}$$

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |[H_1]_{ba}|^2 t^2 , \qquad (1.26)$$

dove gli stati a e b sono degeneri poiché $E_a^{(0)} = E_b^{(0)}$. Quindi dopo un tempo sufficientemente lungo, $P_{ba}^{(1)}(t)$ non soddisferà più la disuguaglianza $P_{ba}^{(1)}(t) \ll 1$ richiesta da un approccio perturbativo. Di conseguenza, questo metodo non può essere applicato a **sistemi degeneri** che sono perturbati su un lungo intervallo di tempo.

2.
$$\omega_{ba} \neq 0$$
 e
$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{4}{\hbar^2} |[H_1]_{ba}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{ba}t/2)}{\omega_{ba}^2}. \tag{1.27}$$

Invece di considerare un unico stato finale b, consideriamo un gruppo di **stati finali** n la cui energia E_n giace in un intervallo $(E_b^{(0)} - \eta, E_b^{(0)} + \eta)$ intorno a $E_b^{(0)}$. Sia $\rho(E_n)$ la densità dei livelli di energia, cosicché $\rho(E_n)dE_n$ è il numero di stati finali nell'intervallo dE_n intorno a E_n .

Dal momento che $P_{ba}^{(1)}(t)=(2/\hbar^2)|[H_1]_{ba}|^2F(t,\omega_{ba})$ per il solo stato di energia $E_b^{(0)}$, nell'ipotesi di un continuo di stati finali avremo

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2} \int_{E_b^{(0)} - \eta}^{E_b^{(0)} + \eta} |[H_1]_{na}|^2 F(t, \omega_{na}) \rho(E_n) \ dE_n \ , \tag{1.28}$$

 $\operatorname{con}\,\omega_{na}=(E_n-E_a^{(0)})/\hbar.$

Assumiamo che t è grande abbastanza cosicché η soddisfa

$$\eta \gg \frac{2\pi\hbar}{t} \ . \tag{1.29}$$

Inoltre assumiamo che η sia piccolo abbastanza cosicché $[H_1]_{na}$ e $\rho(E_n)$ sono praticamente costanti nel range d'integrazione, per cui

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2} |[H_1]_{ba}|^2 \rho(E_b^{(0)}) \int_{E_b^{(0)} - \eta}^{E_b^{(0)} + \eta} F(t, \omega_{na}) dE_n . \tag{1.30}$$

Il contributo principale all'integrale sarà quello proveniente da transizioni che conservano l'energia (a meno di $2\pi\hbar/t$). Inoltre, poiché $\eta \gg 2\pi\hbar/t$, possiamo scrivere

$$\int_{E_b^{(0)} - \eta}^{E_b^{(0)} + \eta} F(t, \omega_{na} \ dE_n \sim \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \omega_{na}) \ dE_n = \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \pi t \delta(\omega_{na}) \ d\omega_{na} = \pi t \hbar ,$$

$$(1.31)$$

cosicché la probabilità di transizione si riduce a

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |[H_1]_{ba}|^2 \rho(E_b^{(0)})t , \qquad (1.32)$$

con $E_b^{(0)}=E_a^{(0)}$. Quindi la probabilità cresce linearmente nel tempo per transizioni verso un gruppo di stati che conservano l'energia. Deve sempre valere comunque

$$P_{ba}^{(1)}(t) \ll 1$$
 (1.33)

La velocità di transizione sarà

$$W_{ba} = \frac{dP_{ba}}{dt} \,, \tag{1.34}$$

cosicché avremo

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |[H_1]_{ba}|^2 \rho(E_b^{(0)}) , \qquad (1.35)$$

che è la regola d'oro di Fermi.

1.3 Perturbazione periodica

Consideriamo una perturbazione armonica del tipo

$$H_1(t) = Ae^{i\omega t} + A^{\dagger}e^{-i\omega t} . \tag{1.36}$$

Di nuovo supponiamo che il sistema sia per $t \leq 0$ (prima dell'accensione della perturbazione) nello stato imperturbato $\psi_a^{(0)}$, cosicché $c_a(t \leq 0) = 1$ e $c_b(t \leq 0) = 0$ per $b \neq a$. Calcoliamo i coefficienti $c_b^{(1)}(t)$:

$$c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1]_{ba} e^{i\omega_{ba}t'} dt' = \frac{1}{i\hbar} \left[A_{ba} \int_0^t e^{i(\omega + \omega_{ba})t'} dt' + A_{ba}^{\dagger} \int_0^t e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} dt' \right],$$

$$(1.37)$$

$$con A_{ba}^{\dagger} = A_{ab}^*.$$

La probabilità di transizione sarà quindi $P_{ba}^{(1)}(t) = |c_b^{(1)}(t)|^2$:

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \left| A_{ba} \frac{1 - \exp\left[\frac{\imath}{\hbar} (E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + \hbar\omega)t\right]}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + \hbar\omega} + A_{ba}^{\dagger} \frac{1 - \exp\left[\frac{\imath}{\hbar} (E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - \hbar\omega)t\right]}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - \hbar\omega} \right|^2.$$
(1.38)

A tempi lunghi la probabilità di trovare il sistema nello stato b sarà apprezzabile solo se uno dei due denominatori è vicino a zero. Inoltre non possono essere entrambi contemporaneamente vicini a zero. Possiamo trascurare l'interferenza fra i due termini, per cui se $E_b^{(0)}$ giace in un piccolo intervallo intorno all'energia $E_a^{(0)} + \hbar \omega$ solo il secondo termine sarà importante e si avrà:

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2} |A_{ba}^{\dagger}|^2 F(t, \omega_{ba} - \omega)$$
 (1.39)

Dalle proprietà di F si vede che a tempi lunghi le transizioni apprezzabili saranno quelle verso stati localizzati in una banda $2\pi\hbar/t$ intorno al valore $E_a^{(0)} + \hbar\omega$, cioè transizioni in cui il sistema **ha assorbito** una quantità di energia dell'ordine di $\hbar\omega$.

Analogamente se $E_b^{(0)}$ giace in un piccolo intervallo intorno all'energia $E_a^{(0)}-\hbar\omega$ si avrà

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2} |A_{ba}|^2 F(t, \omega_{ba} + \omega) \quad , \tag{1.40}$$

e le transizioni apprezzabili saranno verso quegli stati localizzati in una banda $2\pi\hbar/t$ intorno a $E_a^{(0)}-\hbar\omega$, cioè transizioni in cui il sistema **ha emesso** una quantità di energia dell'ordine di $\hbar\omega$.

Di nuovo, se consideriamo un gruppo di stati finali invece di un singolo stato b, con $\rho(E_n)$ la densità dei livelli, avremo che

$$W_{ba}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |A_{ba}^{\dagger}|^2 \rho(E) \; , \quad E = E_a^{(0)} + \hbar \omega \; , \quad \text{assorbimento}$$
 $W_{ba}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |A_{ba}|^2 \rho(E) \; , \quad E = E_a^{(0)} - \hbar \omega \; , \quad \text{emissione}$ (1.41)

Chapter 2

Stati legati

Funzioni d'onda degli stati legati di atomi idrogenoidi 2.1

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2nr_0^2} , \quad r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} .$$
 (2.1)

$$\Psi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

$$R_{n\ell} = N \rho^{\ell} e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$
(2.2)

dove

$$\rho = \frac{2Zr}{nr_0} \,\,\,(2.3)$$

e $\mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ sono i polinomi associati di Laguerre, che sono polinomi di grado n+1 $\ell - (2\ell + 1) = n - (\ell + 1) = n_r$, che soddisfano l'equazione

$$\mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) = \frac{d^{2\ell+1}}{d\rho^{2\ell+1}} \mathcal{L}_{n+\ell}(\rho) , \qquad (2.4)$$

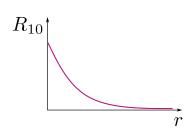
$$\mathcal{L}_{n+\ell}(\rho) = e^{\rho} \frac{d^{n+\ell}}{d\rho^{n+\ell}} (\rho^{n+\ell} e^{-\rho}) . \qquad (2.5)$$

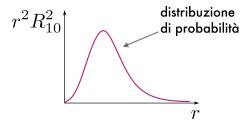
con

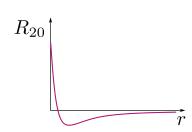
$$\mathcal{L}_{n+\ell}(\rho) = e^{\rho} \frac{d^{n+\ell}}{d\rho^{n+\ell}} \left(\rho^{n+\ell} e^{-\rho} \right) . \tag{2.5}$$

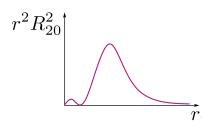
Definiamo alcune grandezze.

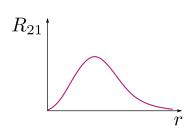
- $|\psi_{n\ell m}|^2 d\vec{r}$ è la probabilità di trovare l'elettrone nell'elemento di volume $d\vec{r}=$ $r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ quando il sistema è nello stato **stazionario** specificato dai numeri quantici (n, ℓ, m) .
- $|\psi_{n\ell m}|^2$ è la densità di probabilità.
- $|R_{n\ell}(r)|^2$ è la densità elettronica come funzione di r lungo una data direzione.
- $D_{n\ell} = |r^2 R_{n\ell}(r)|^2$ è la probabilità per unità di lunghezza che l'elettrone si trovi ad una certa distanza r dal **nucleo**.
- $D_{n\ell}dr$ è la probabilità di trovare l'elettrone tra r e r+dr indipendentemente dalla direzione.

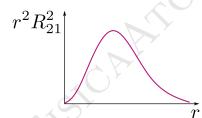


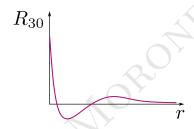


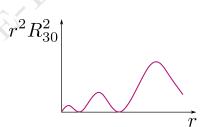


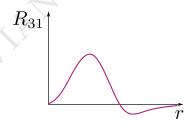


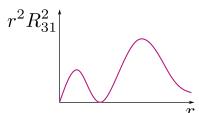


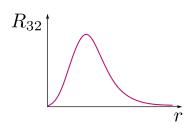


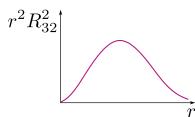






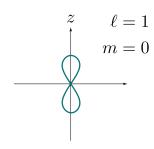


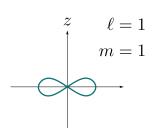


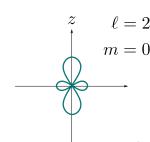


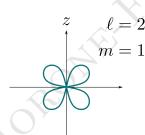
$$\begin{array}{ccc}
z & \ell = 0 \\
m = 0
\end{array}$$

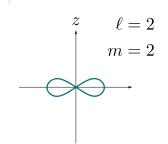
$$|Y_{\ell m}(\theta,\phi)|^2 = \frac{1}{2\pi} |\Theta_{\ell m}(\theta)|^2$$

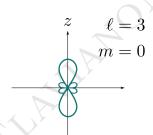


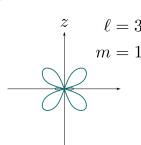


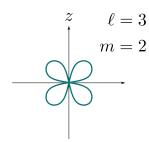


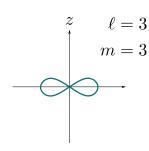












FLAVIANO NO ROTHER BECAME OF THE STATE OF TH

Chapter 3

Interazione di atomi ad un elettrone con la radiazione elettromagnetica

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{A} ,$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} .$$
(3.1)

Nella gauge di Coulomb:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \ . \tag{3.2}$$

Se poi non ci sono sorgenti possiamo $\phi = 0$. \vec{A} soddisfa l'equazione delle onde

$$\Box \vec{A} = 0 , \qquad \nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 , \qquad (3.3)$$

che ammette come soluzione particolare quella di onda piana

$$\vec{A}(\vec{r},t) = A_0 \hat{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) , \qquad \omega = |\vec{k}|c ,$$

$$\vec{E} = E_0 \hat{\epsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) , \qquad \vec{k} \cdot \hat{\epsilon} = 0 \quad \text{(onda trasversa)} , \qquad (3.4)$$

$$\vec{B} = \vec{v} \times \vec{E} = E_0 \omega(\vec{k} \times \hat{\epsilon}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) .$$

La densità di energia vale

$$u = \frac{E^2 + B^2}{8\pi}$$
 $I(\omega) = uc$. (3.5)

La soluzione più generale sarà una sovrapposizione di onde piane

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \int_0^\infty A_0(\omega)\hat{\epsilon}\cos(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t + \phi) \ d\omega \ . \tag{3.6}$$

Se la fase di ciascuna onda è scorrelata dalle altre, per calcolare l'intensità totale si possono semplicemente sommare i contributi di ciascuna onda singola (i termini interferenziali si annullano):

$$I = \int_0^\infty I(\omega = d\omega . \tag{3.7}$$

L'hamiltoniana per una particella carica in un campo magnetico è data da

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi = \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{2m}(p \cdot A + A \cdot p) + \frac{q^2 A^2}{2m} + q\phi . \tag{3.8}$$

L'equazione di Schroedinger sarà

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{q}{2m} (\nabla \cdot A + A \cdot \nabla) + \frac{q^2 A^2}{2m} + q\phi \right] \Psi , \qquad (3.9)$$

che è invariante per trasformazioni di gauge

$$\begin{cases}
A \to A + \nabla f \\
\phi \to \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \\
\Psi \to \Psi e^{iqf/\hbar}
\end{cases}$$
(3.10)

Scegliendo la gauge di Coulomb e $\phi = 0$, si ottiene

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{i\hbar q}{m} A \cdot \nabla + \frac{q^2 A^2}{2m} \right] \Psi . \tag{3.11}$$

Velocità di transizione 3.1

L'equazione di Schroedinger per un atomo con un elettrone in un campo di radiazione è data da

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - i\hbar \frac{e}{m}A \cdot \nabla + \frac{e^2A^2}{2m}\right)\Psi = (H_0 + H_{\text{int}})\Psi , \quad (3.12)$$

dove $H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{Ze^2}{r}$ e $H_{\rm int}$ il resto. Supponiamo che il campo sia debole, cosicché il termine quadratico A^2 può essere trascurato rispetto al termine lineare. Avremo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + H_1)\Psi , \qquad (3.13)$$

con

$$H_1 = \frac{e}{m}\vec{A} \cdot \vec{p} \ . \tag{3.14}$$

Calcoliamo la probabilità di transizione con la teoria delle perturbazioni. Di nuovo

$$H_0 \psi_k = E_k \psi_k \,, \tag{3.15}$$

sono le autofunzioni e gli autovalori imperturbati. Inoltre

$$\Psi = \sum_{k} c_k(t) \psi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} , \qquad (3.16)$$

e i coefficienti $c_k(t)$ soddisfano le equazioni differenziali

$$\dot{c}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(t) [H_1]_{bk}(t) e^{i\omega_{bk}t} . \tag{3.17}$$

Supponiamo che per t < 0 (quando si accende la perturbazione) il sistema sia in uno stato di energia definita ψ_a , cosicché $c_k(t \le 0) = \delta_{ka}$. Avremo allora

$$\dot{c}_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} c_a [H_1]_{ba}(t) e^{i\omega_{ba}t} \rightarrow c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1]_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt' , \qquad (3.18)$$

e quindi

$$c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{e}{m} \int_0^t \langle \psi_b | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_a \rangle \ e^{i\omega_{ba}t'} \ dt' \ , \tag{3.19}$$

da cui

$$c_b^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} \int_0^t \langle \psi_b | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle \ e^{\imath \omega_{ba} t'} \ dt' =$$

$$= -\frac{e}{2m} \int_0^\infty d\omega A_0(\omega) \left[e^{\imath \phi} \langle \psi_b | e^{\imath \vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle \int_0^t e^{\imath (\omega_{ba} - \omega) t'} \ dt' +$$

$$+ e^{-\imath \phi} \langle \psi_b | e^{-\imath \vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle \int_0^t e^{\imath (\omega_{ba} + \omega) t'} \ dt' \right] .$$
(3.20)

La durata dell'impulso e in generale molto maggiore del periodo $2\pi/\omega_{ba}$, di conseguenza il primo integrale su t' si annulla a meno che $\omega_{ba} \sim \omega$, cioè $E_b \sim E_a + \hbar\omega$. Per il secondo integrale vale lo stesso ragionamento con la differenza che $\omega_{ba} \sim -\omega$, cioè $E_b \sim E_a - \hbar\omega$. Inoltre le due condizioni non possono essere soddisfatte contemporaneamente. La radiazione è incoerente, quindi possiamo trascurare i termini di interferenza, per cui avremo nel caso in cui $E_b \sim E_a + \hbar\omega$ (assorbimento):

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \int_0^\infty d\omega \ |A_0(\omega)|^2 |M_{ba}(\omega)|^2 F(t, \omega - \omega_{ba}) \ , \tag{3.21}$$

con

$$M_{ba}(\omega) = \langle \psi_b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle ,$$

$$F(t,\overline{\omega}) = \frac{2\sin^2(\overline{\omega}t/2)}{\overline{\omega}^2} , \quad \overline{\omega} = \omega - \omega_{ba} .$$
(3.22)

A tempi lunghi $F(t, \overline{\omega}) \sim \pi t \delta(\overline{\omega})$, per cui avremo

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m}\right)^2 |A_0(\omega_{ba})|^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \pi t . \tag{3.23}$$

da cui si ottiene che la velocità di transizione per l'assorbimento è data da

$$W_{ba} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{e}{m} \right)^2 |A_0(\omega_{ba})|^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2$$
 (3.24)

Nel caso in cui $E_b \sim E_a - \hbar \omega$ scambiando a e b, in modo che b sia sempre il livello ad energia più alta, avremo che la velocità di transizione da $b \to a$ è data da

$$W_{ab} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{e}{m} \right)^2 |A_0(\omega_{ba})|^2 |M_{ab}(\omega_{ba})|^2 , \qquad (3.25)$$

che è la velocità di transizione per l'emissione stimolata. Ora

$$M_{ab} = \langle \psi_a | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\hat{\epsilon}\cdot\vec{\nabla}|\psi_b\rangle = \int \psi_a^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\hat{\epsilon}\cdot\vec{\nabla}\psi_b \ dr =$$

$$= -\int \psi_b \hat{\epsilon}\cdot\vec{\nabla}\left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi_a^*\right) \ dr = -\int \psi_b e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\hat{\epsilon}\cdot\vec{\nabla}\psi_a^* \ dr =$$

$$= -\left(\int \psi_b^* e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\hat{\epsilon}\cdot\vec{\nabla}\psi_a \ dr\right)^* = -M_{ba}^* \ , \tag{3.26}$$

avendo usato il fatto che $\hat{\epsilon} \cdot \vec{k} = 0$ perchè l'onda è trasversa. Quindi

$$W_{ab} = W_{ba} \quad , \tag{3.27}$$

cioè Il numero di transizioni per secondo verso stati eccitati è uguale al numero di transizioni per secondo da stati eccitati verso stati ad energia più bassa (**bilancio dettagliato**). In condizioni di equilibrio l'assorbimento è più intenso poiché il livello più basso è più popolato a causa del fattore di Boltzmann:

$$\exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ba}}{kT}\right) = \frac{N_b}{N_a} \ . \tag{3.28}$$

3.2 Approssimazione di dipolo

Nel caso in cui la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica λ è molto più grande delle dimensioni atomiche tipiche, cioè del raggio di Bohr r_0 , allora la quantità $|\vec{k} \cdot \vec{r}| \ll 1$. Ad esempio per transizioni ottiche $\lambda \sim 10^3 \mathring{A}$, quindi $k = 2\pi/\lambda \sim 10^{-3}\mathring{A}^{-1}$. Poiché $r_0 \sim 1\mathring{A} \to \vec{k} \cdot \vec{r} \sim 10^{-3}$, cosicché l'esponenziale $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ può essere sostituito con l'unità. Questo equivale a trascurare la variazione spaziale del campo di radiazione sulle dimensioni atomiche tipiche. Con questa approssimazione $(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sim 1)$ sia il potenziale vettore che il campo elettrico dipendono solo dal tempo $\vec{A} = \vec{A}(t), \vec{E} = \vec{E}(t)$, mentre il campo magnetico $\vec{B} = na\vec{b}la \times \vec{A}$ è nullo.

L'elemento di matrice M_{ba} diventa:

$$M_{ba} = \langle \psi_b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle \sim \langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle = \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_b | \vec{\nabla} | \psi_a \rangle = M_{ba}^{\rm D} , \qquad (3.29)$$

e poiché $p = -i\hbar \nabla \rightarrow \nabla = \frac{\imath}{\hbar} p$, avremo

$$M_{ba}^{D} = \frac{\imath}{\hbar} \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_{b} | p | \psi_{a} \rangle = \frac{\imath}{\hbar} \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_{b} | m\dot{r} | \psi_{a} \rangle = \frac{\imath m}{\hbar} \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_{b} | \frac{[r, H_{0}]}{\imath \hbar} | \psi_{a} \rangle =$$

$$= \frac{m}{\hbar^{2}} \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_{b} | r H_{0} - H_{0}r | \psi_{a} \rangle = \frac{m}{\hbar^{2}} (E_{a} - E_{b}) \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_{b} | r | \psi_{a} \rangle = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar} \hat{\epsilon} \cdot r_{ba} .$$
(3.30)

Quindi la velocità di transizione sarà in questa approssimazione:

$$W_{ba}^{D} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{e}{m}\right)^2 |A_0(\omega_{ba})|^2 |M_{ba}^{D}|^2 \propto \frac{\pi}{2} \left(\frac{e}{m}\right)^2 I(\omega_{ba}) |\hat{\epsilon} \cdot r_{ba}|^2 = W_{ab}^{D} . \tag{3.31}$$

Introducendo l'operatore **dipolo elettrico** $\vec{D} = -e\vec{r}$ si ottiene

$$W_{ba}^{\mathrm{D}} \propto I(\omega_{ba})|\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba}|^2 = W_{ab}^{\mathrm{D}}$$
, (3.32)

dove $\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba}$ è l'elemento di matrice della componente del dipolo elettrico nella direzione della polarizzazione $\hat{\epsilon}$ tra gli stati b e a.

Se D_{ba} è non nullo la transizione è una transizione di dipolo elettrico o transizione permessa. Se D_{ba} è nullo, la transizione è proibita (possono esserci comunque transizioni di dipolo magnetico o quadrupolo elettrico pur essendo molto meno intense).

Chiamando θ l'angolo tra $\hat{\epsilon}$ e \vec{D}_{ba} otteniamo

$$W_{ba}^{\rm D} \propto I(\omega_{ba})|D_{ba}|^2\cos^2\theta$$
 (3.33)

Se la luce è non polarizzata $\hat{\epsilon}$ è in tutte le direzioni. La media di $\cos^2\theta$ sull'angolo solido vale

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 \cos^2\theta \ d\cos\theta = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 x^2 \ dx = \frac{1}{3} \ , \tag{3.34}$$

per cui

$$W_{ba}^{\rm D} \propto \frac{I(\omega_{ba})}{3} |D_{ba}|^2 ,$$
 (3.35)

per radiazione non polarizzata.

3.3 Coefficienti di Einstein

Consideriamo una cavità contenente atomi e radiazione in equilibrio alla temperatura assoluta T. Sia $\rho(\omega_{ba})$ la densità di energia della radiazione alla particolare frequenza ω_{ba} :

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{\hbar \omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{ba}}{kT}} - 1} . \tag{3.36}$$

Ora il numero di atomi che fanno transizioni da $a \to b$ per unità di tempo assorbendo la radiazione è

$$\frac{dN_{ba}}{dt} = B_{ba}\rho(\omega_{ba})N_a . {(3.37)}$$

Inoltre

$$\frac{\dot{N}_{ba}}{N_a} = W_{ba} = B_{ba}\rho(\omega_{ba}) \rightarrow B_{ba} = \frac{W_{ba}^{D}}{\rho(\omega_{ba})}.$$
(3.38)

Il numero di atomi che fanno transizioni da $b \to a$ per emissione spontanea e per emissione stimolata è

$$\frac{dN_{ab}}{dt} = A_{ab}N_b + B_{ab}N_b\rho(\omega_{ba}) . {(3.39)}$$

All'equilibrio deve valere la condizione $\dot{N}_{ba} = \dot{N}_{ab}$, per cui

$$B_{ba}\rho(\omega_{ba})N_a = A_{ab}N_b + B_{ab}N_b\rho(\omega_{ba}) , \qquad (3.40)$$

da cui

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A_{ab} + B_{ab}\rho(\omega_{ba})}{B_{ba}\rho(\omega_{ba})} = e^{-\frac{\hbar\omega_{ab}}{kT}} = e^{\frac{\hbar\omega_{ba}}{kT}}.$$
 (3.41)

Quindi

$$\rho = \frac{A_{ab}}{B_{ba}e^{\frac{\hbar\omega_{ba}}{kT}} - B_{ab}} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{ba}}{kT}} - 1} = \frac{A_{ab}}{B_{ab}\left[\frac{B_{ba}}{B_{ab}}e^{\frac{\hbar\omega_{ba}}{kT}} - 1\right]},$$
 (3.42)

da cui otteniamo

$$\begin{cases}
B_{ab} = B_{ba} \\
A_{ab} = \frac{\hbar \omega_{ba}^{b}}{\pi^{2} c^{3}} B_{ab}
\end{cases} ,$$
(3.43)

dove A_{ab} è il coefficiente per l'emissione spontanea. Poiché $B_{ba} = \frac{W_{ba}^{\rm D}}{\rho(\omega_{ba})}$ e $W_{ba}^{\rm D}$ è noto si ricava A_{ab} .

3.4 Regole di selezione

Nella probabilità di transizione da uno stato a ad uno stato b la grandezza chiave da valutare è

$$|\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba}|^2 \ . \tag{3.44}$$

Introduciamo le componenti sferiche di $\hat{\epsilon}$ e \vec{r}_{ba} :

$$\epsilon_{1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{x} + i\epsilon_{y})$$

$$\epsilon_{0} = \epsilon_{z}$$

$$\epsilon_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{x} - i\epsilon_{y})$$

$$r_{1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) = -\frac{r}{\sqrt{2}}\sin\theta \ e^{i\phi} \sim rY_{11}$$

$$r_{0} = z = r\cos\theta \sim rY_{10}$$

$$r_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) = \frac{r}{\sqrt{2}}\sin\theta \ e^{-i\phi} \sim rY_{1-1}$$

$$(3.45)$$

Il prodotto scalare può essere scritto come

$$\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba} = \sum_{q=0,\pm 1} \epsilon_q^*(r_{ba})_q = \sum_q I_{n'\ell'm',n\ell m}^q \epsilon_q^* , \qquad (3.46)$$

dove $a = n\ell m$ e $b = n'\ell' m'$ e

$$I_{n'\ell'm',n\ell m}^{q} = \int_{0}^{\infty} r^{3} R_{n'\ell'}(r) R_{n\ell}(r) dr \int d\Omega \ Y_{\ell'm'}^{*} Y_{1q} Y_{\ell m} \ . \tag{3.47}$$

L'integrale sulla variabile ϕ dà

$$J(m, m', q) = \int_0^{2\pi} e^{i(m+q-m')\phi} d\phi . \qquad (3.48)$$

Per q=0 allora il vettore polarizzazione $\hat{\epsilon}$ è nella direzione z.

L'integrale è non nullo solo se m - m' = 0, cioè

$$\boxed{\Delta m = 0} \ . \tag{3.49}$$

Per $q = \pm 1$ allora il vettore di propagazione \hat{k} è nella direzione z.

L'integrale è non nullo solo se $m - m' \pm 1 = 0$, cioè

$$\Delta m = \pm 1 \quad . \tag{3.50}$$

Per quanto riguarda l'integrale sulla variabile θ ricordiamo che

$$Y_{\ell m} \sim P_{\ell}^{m}(\cos \theta)e^{im\phi} ,$$

$$Y_{\ell m}^{*} \sim P_{\ell}^{m}(\cos \theta)e^{-im\phi} .$$
(3.51)

e vale

$$\cos \theta P_{\ell}^{m} \sim P_{\ell+1}^{m} + P_{\ell-1}^{m} , \sin \theta P_{\ell}^{m-1} \sim P_{\ell+1}^{m} - P_{\ell-1}^{m} ,$$
(3.52)

quindi l'integrale

$$\int d\Omega \ Y_{\ell'm'} * Y_{1q} Y_{\ell m} \tag{3.53}$$

diventa (utilizzando le regole per m):

• per q=0:

$$\int_{-1}^{1} d\cos\theta \ P_{\ell'}^{m} Y_{10} P_{\ell}^{m} = \int_{-1}^{1} d\cos\theta \ P_{\ell'}^{m} [P_{\ell+1}^{m} + P_{\ell-1}^{m}] = \delta_{\ell',\ell+1} + \delta_{\ell',\ell-1} \ , \ (3.54)$$

cioè

$$\Delta \ell = \pm 1 \quad ; \tag{3.55}$$

• per $q = \pm 1$:

$$\int_{-1}^{1} d\cos\theta \ P_{\ell'}^{m} Y_{1,\pm 1} P_{\ell}^{m-1} = \int_{-1}^{1} d\cos\theta \ P_{\ell'}^{m} [P_{\ell+1}^{m} - P_{\ell-1}^{m}] = \delta_{\ell',\ell+1} - \delta_{\ell',\ell-1} \ , \tag{3.56}$$

cioè di nuovo

$$\Delta \ell = \pm 1 \quad ; \tag{3.57}$$

Poiché l'operatore di dipolo non modifica lo spin dell'elettrone, segue che la componente dello spin nella direzione di quantizzazione rimane inalterata per l'assorbimento o l'emissione di radiazione di dipolo

$$\Delta s_z = 0 \ . \tag{3.58}$$

In breve abbiamo le seguenti regole di selezione

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta m = \begin{cases} 0 & q = 0 & (\hat{\epsilon} // z) \\ 1 & q = \pm 1 & (\hat{k} // z) \end{cases}$$

$$\Delta s_z = 0$$

$$(3.59)$$

FILANIA ON ORONIFE IS CALIFORNICA MOL

Chapter 4

Struttura fine

L'hamiltoniana dell'atomo di idrogeno (o di atomi idrogenoidi) deve tener conto dei termini perturbativi

• $H_1 \equiv$ correzione relativistica all'energia cinetica:

$$E^{2} = p^{2}c^{2} + m^{2}c^{4} = m^{2}c^{4}\left(1 + \frac{p^{2}}{m^{2}c^{2}}\right) ,$$

$$E = mc^{2}\sqrt{1 + \frac{p^{2}}{m^{2}c^{2}}} = mc^{2}\left[1 + \frac{p^{2}}{2m^{2}c^{2}} - \frac{1}{8}\frac{p^{4}}{m^{4}c^{4}}\right] = mc^{2} + \frac{p^{2}}{2m} - \frac{p^{4}}{8m^{3}c^{2}} ,$$

$$(4.1)$$

e quindi

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \ . \tag{4.2}$$

• $H_2 \equiv$ accoppiamento spin-orbita. Questo termine correttivo è dovuto al fatto che la carica è soggetta ad un campo elettrico $\vec{E} = -\frac{1}{e} \vec{\nabla} V(r)$ e, poiché è in movimento, risente l'azione di un campo magnetico effettivo:

$$\vec{B} = -\frac{\vec{v}}{c}\vec{E} = -\frac{\vec{v}}{c}\vec{r}\frac{1}{(-e)}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr} . \tag{4.3}$$

L'hamiltoniana sarà

$$H_2 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e\hbar}{m_e e} \vec{s} \cdot \left(\frac{\vec{p}}{mc} \times \vec{r}\right) \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{1}{(-e)} = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} \ . \ (4.4)$$

In questa espressione manca un fattore 2 a denominatore che non può essere giustificato in una teoria quantistica non relativistica. L'hamiltoniana H_2 corretta è:

$$H_2 = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$
 (4.5)

4.1 Energia cinetica

Poiché

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \rightarrow \frac{p^2}{2m} = H_0 + \frac{e^2}{r} \rightarrow \frac{p^4}{8m^3c^2} = \frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m}\right)^2 = \frac{1}{2mc^2} T , (4.6)$$

con $T=p^2/2m$. Ora, p^4 non agisce sulle variabili di spin e commuta con ℓ^2 e ℓ_z , quindi è diagonale nella base $\{|\ell,\ell_z,s_z\rangle\}$. Calcoliamo l'elemento di matrice

$$\frac{1}{2mc^2} \langle n\ell m | T^2 | n\ell m \rangle = \frac{1}{2mc^2} \langle n\ell m | \left(H_0 + \frac{e^2}{r} \right) \left(H_0 + \frac{e^2}{r} \right) | n\ell m \rangle =
= \frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + 2E_n \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right] = \Delta E_1 .$$
(4.7)

Ora

$$E_{n} \sim \frac{e^{2}}{r_{0}} = \frac{me^{4}}{\hbar^{2}} ,$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \sim \frac{1}{r_{0}}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^{2}} \right\rangle \sim \frac{1}{r_{0}^{2}}$$

$$\Delta E_{1} \sim \frac{1}{mc^{2}} \frac{e^{4}}{r_{0}^{2}} = \frac{e^{4}}{mc^{2}} \frac{m^{2}e^{2}}{\hbar^{4}} = \left(\frac{e^{2}}{\hbar c}\right)^{2} \frac{e^{2}m}{\hbar^{2}} = \alpha_{\text{QED}}^{2} \frac{1}{r_{0}} .$$

$$(4.8)$$

4.2 Spin orbita

Per H_2 usiamo la base $|j,j_z,\ell,s\rangle$ degli operatori commutanti J^2,J_z,L^2,S^2 , perché nella base $|\ell,s,\ell_z,s_z\rangle$, $\vec{L}\cdot\vec{S}$ non commuta con L_z o S_z . Calcoliamo

$$\frac{1}{2m^{2}c^{2}}\langle j, j_{z}, \ell, s | \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} | j, j_{z}, \ell, s \rangle = \Delta E_{2}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^{2} - L^{2} - S^{2}) = \frac{1}{2} \left(J^{2} - L^{2} - \frac{3}{4} \right)$$

$$\begin{cases}
J = \ell \pm 1/2 & \ell \neq 0 \\
J = 1/2 & \ell = 0
\end{cases}$$
(4.9)

quindi per $\ell = j + 1/2$ avremo

$$\Delta E_{2} = \frac{1}{2m^{2}c^{2}} \frac{1}{2} \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right) \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle =$$

$$= \frac{1}{4m^{2}c^{2}} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \left[j^{2} + j - \left(j + \frac{1}{2} \right) \left(j + \frac{3}{2} \right) - \frac{3}{4} \right] =$$

$$= \frac{1}{4m^{2}c^{2}} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \left[j + \frac{3}{2} \right] ,$$
(4.10)

mentre per $\ell = j - 1/2$ otteniamo

$$\Delta E_2 = -\frac{1}{4m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \left[j + \frac{1}{4} \right] . \tag{4.11}$$

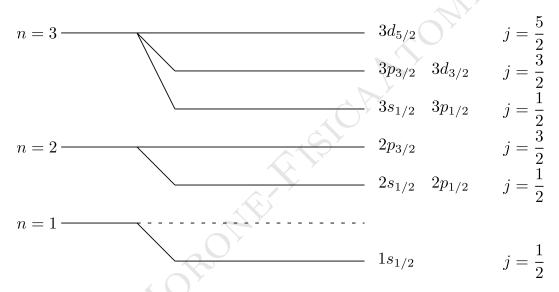
Ora

$$\frac{dV}{dr} \sim \frac{e^2}{r_0^2} \rightarrow \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \sim \frac{e^2}{r_0^3}$$

$$\rightarrow \Delta E_2 \sim \frac{1}{m^2 c^2} \frac{e^2}{\hbar^6} m^3 e^6 = \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^3 \frac{e^2 mc}{\hbar^3} = \alpha^4 \frac{mc^2}{\hbar^2} = \frac{\alpha^4}{\lambda_c} c = \alpha^4 \nu_c , \tag{4.12}$$

dove λ_c è la lunghezza d'onda Compton dell'elettrone.

Ogni livello che era $2n^2$ volte degenere si splitta in n livelli differenti per ciascun valore di $j=\frac{1}{2},\frac{3}{2},...,n-\frac{1}{2}$. Due stati con lo stesso n e j sono degeneri. In generale



lo splitting di energia cresce al crescere di Z (come Z^4) e decresce al crescere di n.

4.3 Effetto Zeeman

Consideriamo un campo magnetico \vec{B} che agisce su un atomo idrogenoide che può essere ottenuto dal potenziale vettore $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$. L'hamiltoniana dell'atomo di idrogeno sarà data da

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{e^2}{r} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2mc} [p \cdot A + A \cdot p] + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 - \frac{e^2}{r} . \quad (4.13)$$

Sapendo che $p \cdot A = -i\hbar \nabla \cdot A$ allora

$$(\nabla \cdot A)\psi = (\nabla \cdot A)\psi + A \cdot \nabla \psi = A \cdot \nabla \psi , \qquad (4.14)$$

e quindi

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2}A^2 - \frac{e^2}{r}$$
 (4.15)

Ora

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{1}{2} \vec{B} \cdot \vec{L} ,$$

$$A^{2} = \frac{1}{4} (\vec{B} \times \vec{r})^{2} = \frac{1}{4} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{4} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{4} \vec{B} \cdot (\vec{B}r^{2} - \vec{r}\vec{B} \cdot \vec{r}) =$$

$$= \frac{1}{4} [B^{2}r^{2} - (\vec{B} \cdot \vec{r})^{2}] .$$
(4.16)

Il termine quadratico è irrilevante per atomi con un solo elettrone (è importante per lo stato fondamentale dell'elio in cui sia $L_z^{\rm TOT}$ che $S_z^{\rm TOT}$ si annullano). Quindi possiamo scrivere

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e\hbar}{2mc}\vec{B} \cdot \vec{\ell} - \frac{e^2}{r} \ . \tag{4.17}$$

Essendo $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ avremo

$$H = \frac{p^2}{2m} + \mu_B \vec{B} \cdot \vec{\ell} - \frac{e^2}{r}$$
 (4.18)

Tenendo conto del fatto che l'elettrone ha anche un momento magnetico di spin otteniamo

$$H = \frac{p^2}{2m} + \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{\ell} + 2\vec{s}) - \frac{e^2}{r} , \qquad (4.19)$$

dove il fattore 2 davanti a \vec{s} è il fattore giromagnetico dell'elettrone.

4.3.1 Campo forte (effetto Zeeman normale)

In questo limite trascuriamo l'accoppiamento spin-orbita, che trattiamo come perturbazione. Supponiamo che \vec{B} sia lungo z. Avremo

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \mu_B B(\ell_z + 2s_z) . \tag{4.20}$$

L'equazione di Schroedinger sarà $H\psi(q)=E\psi(q)$ e quindi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla - \frac{e^2}{r}\right)\psi(q) = [E - \mu_B B(\ell_z + 2s_z)]\psi(q) . \tag{4.21}$$

Questa equazione è soddisfatta dalle funzioni d'onda $\psi_{n\ell ms_z}$ se

$$E = E_n + \mu_B B(\ell + 2s_z) \quad . \tag{4.22}$$

Cosicché viene rimossa la degenerazione rispetto a ℓ_z e s_z , come l'esempio in figura 4.1. La correzione dovuta allo spin-orbita sarà $H_{\rm SO}=f(r)\vec{L}\cdot\vec{S}$. Poiché $\vec{L}\cdot\vec{S}$ non connette gli stati con $\ell_z=1s_z=-1/2$ e $\ell_z=-1s_z=1/2$ si può usare la teoria delle perturbazioni non degenere che dà al 1° ordine:

$$\Delta E = \int r^2 f(r) (R_{n\ell}(r))^2 dr \ \langle \ell \frac{1}{2}, \ell_z, s_z | \vec{L} \cdot \vec{S} | \ell \frac{1}{2}, \ell_z, s_z \rangle = \lambda_{n\ell m_\ell m_s} \ , \tag{4.23}$$

che rimuove la degenerazione rispetto a ℓ .

$$\ell_{z} = 1 \quad s_{z} = 1/2$$

$$\ell_{z} = 0 \quad s_{z} = 1/2$$

$$\ell_{z} = 1 \quad s_{z} = -1/2 \quad , \quad \ell_{z} = -1 \quad s_{z} = 1/2$$

$$\ell_{z} = 0 \quad s_{z} = -1/2 \quad \downarrow \mu_{B}B$$
Figure 4.1

4.3.2 Campo debole (effetto Zeeman anomalo

In questo caso dobbiamo prendere come hamiltoniana imperturbata:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + f(r)\vec{L} \cdot \vec{S} , \qquad (4.24)$$

le cui autofunzioni sono prodotti di funzioni radiali per le armoniche sferiche generalizzate:

$$|j, j_z, \ell, s\rangle = \sum_{\ell_z, s_z} \langle \ell, s\ell_z, s_z | j, j_z, \ell, s \rangle |\ell, s\ell_z, s_z\rangle , \qquad (4.25)$$

ovverosia

$$\mathcal{Y}_{\ell s}^{j,j_z} = \sum \langle \ell, s\ell_z, s_z | j, j_z, \ell, s \rangle Y_{\ell,\ell_z} \chi_{s,s_z} . \tag{4.26}$$

La perturbazione è $H'=\mu_B B(\ell_z+2s_z)=\mu_B B(J_z+S_z)$ e quindi

$$\Delta E = \mu_B B j_z + \mu_B B \langle j, j_z, \ell, s | S_z | j, j_z, \ell, s \rangle \quad . \tag{4.27}$$

Per valutare il secondo termine consideriamo l'identità

$$[J^2, [J^2, V]] = 2(J^2V + VJ^2) - 4(V \cdot J)J. \qquad (4.28)$$

Ora l'elemento di matrice del primo membro fra stati con stesso j vale

$$\langle j|j^2(j^2V - Vj^2) - (j^2V - Vj^2)j^2|j\rangle = 0$$
, (4.29)

cosicché

$$\langle j, j_z, \ell, s | j^2 V + V j^2 | j, j_z, \ell, s \rangle = 2 \langle j, j_z, \ell, s | (V \cdot j) j | j, j_z, \ell, s \rangle , \qquad (4.30)$$

cioè

$$j(j+1)\langle j, j_z, \ell, s | V | j, j_z, \ell, s \rangle = \langle j, j_z, \ell, s | (V \cdot j)j | j, j_z, \ell, s \rangle . \tag{4.31}$$

Ponendo V = S e prendendo la componente z otteniamo

$$j(j+1)\langle j, j_z, \ell, s | S_z | j, j_z, \ell, s \rangle = j_z \langle j, j_z, \ell, s | (S \cdot j) | j, j_z, \ell, s \rangle . \tag{4.32}$$

Ora

$$J = L + S \rightarrow L = J - S \rightarrow L^2 = J^2 + S^2 - 2J \cdot S$$
, (4.33)

per cui

$$J \cdot S = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2) , \qquad (4.34)$$

quindi avremo che

$$\langle j, j_z, \ell, s | S_z | j, j_z, \ell, s \rangle = \frac{j_z}{j(j+1)} \frac{1}{2} [j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)] .$$
 (4.35)

Quindi in definitiva troviamo

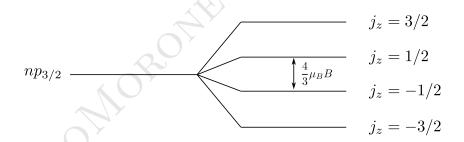
$$\Delta E = \mu_B B j_z \left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \right] = \mu_B B j_z g$$
(4.36)

dove g è il **fattore di Landé**. Poiché s=1/2 avremo

$$\Delta E = \begin{cases} \mu_B B j_z \frac{2\ell+2}{2\ell+1} & j = \ell + \frac{1}{2} \\ \mu_B B j_z \frac{2\ell}{2\ell+1} & j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases}, \tag{4.37}$$

avremo che l'energia complessiva sarà

$$E = E_n + \Delta E_{SO} + \Delta E_{CM} . \tag{4.38}$$



$$np_{1/2} \qquad j_z = \frac{1}{2}$$

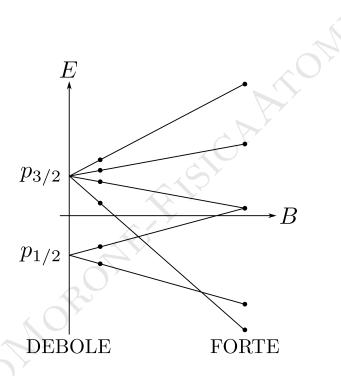
$$j_z = -\frac{1}{2}$$

$$j_z = -\frac{1}{2}$$

Le regole di selezione saranno

$$\Delta \ell = \pm 1 ;$$

 $\Delta j = \pm 1, 0 ;$
 $\Delta m_j = 0, \pm 1 .$ (4.39)



FLAVIANONO ROMFETTISTICA PROPERTY OF THE PROPE

Chapter 5

Atomi a più elettroni

Le proprietà periodiche degli elementi sono dovute a:

- 1. presenza di una struttura a shell simile a quella dell'atomo di idrogeno.
- 2. All'aumentare del numero atomico gli elettroni riempiono le shell progressivamente in accordo al principio di **Pauli**.

Quindi gli elementi dello stesso gruppo della tavola periodica (stessa colonna), pur avendo numero atomico Z diverso e diverso numero di shell interni (shell di **core**), hanno la stessa configurazione e lo stesso numero di elettroni nella shell più esterna (shell di **valenza**).

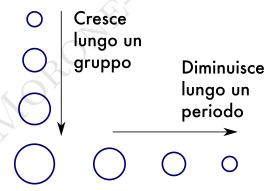


Figure 5.1: Raggio atomico.

5.1 Campo elettrostatico medio

La repulsione elettrone-elettrone può essere sostituita con buona approssimazione dalla sua **media**. L'elettrone, oltre ad avvertire il campo attrattivo del nucleo, è soggetto non al campo repulsivo di ciascun altro elettrone, ma soltanto ad un unico campo repulsivo dovuto al loro potenziale elettrostatico medio, che scherma il **nucleo**, riducendone l'attrazione. Tale campo ha approssimativamente **simmetria sferica**, cosicché gli **orbitali** possono essere fattorizzati in una parte radiale

e una angolare e quindi identificati con gli stessi numeri quantici dell'atomo di idrogeno.

In questo modello definiamo $Z_v = Z - N_c$ numero di valenza o carica di valenza, dove N_c è il numero di elettroni che occupano completamente gli orbitali di core.

Quindi il potenziale di ionizzazione va come $\frac{Z_v^2}{2n_v^2}$ e il raggio atomico come $\frac{n_v^2}{Z_v}$.

Lungo il periodo il potenziale di **ionizzazione** cresce (da atomi monovalenti a bivalenti, etc.) e il raggio diminuisce.

5.2 Metodo di Hartree

L'equazione di Schroedinger per atomi a molti elettroni può essere scritta come

$$H_{n\ell m}^{SCF} \psi_{n\ell m} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{n\ell m}^{SFC}(r) \right] \psi_{n\ell m} = \epsilon_{n\ell} \psi_{n\ell m} . \tag{5.1}$$

 $H_{n\ell m}^{SCF}$ è una hamiltoniana efficace di singolo elettrone che contiene il **campo autoconsistente**. $V_{n\ell m}^{SFC}(r)$ è il potenziale di **Hartree**:

$$V_{n\ell m}^{SFC}(r) = \int d^3 r' \frac{\rho_{n\ell m}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \tag{5.2}$$

Essendo $\rho(r)$ la densità media di carica elettronica:

$$\rho(r) = \sum_{n',\ell',m'} f_{n',\ell',m'} |\psi_{n',\ell',m'}(r)|^2 , \qquad (5.3)$$

dove $f_{n',\ell',m'}$ vale 2per orbitali completamenti occupati, 1 per orbitali occupati a metà (può accadere solo negli shell di valenza) e 0 per quelli vuoti, si ha:

$$\rho_{n\ell m}(r) = \rho(r) - |\psi_{n,\ell,m}(r)|^2 , \qquad (5.4)$$

è la densità elettronica media alla quale è sottratto il contributo relativo all'orbitale $n\ell m$ sul quale, di volta in volta, agisce la hamiltoniana $H_{n\ell m}^{SCF}$. Ciò equivale a sottrarre allo **schermo elettrostatico medio** l'interazione dell'elettrone con se stesso. La hamiltoniana efficace così dipende dalle proprie autofunzioni (equazione differenziale **non lineare**).

Il potenziale elettrostatico dovuto alla somma di nuvole elettroniche sferiche concentriche relative ai vari orbitali scherma la singolarità attrattiva $-\frac{Z}{r}$ del potenziale nucleare, ma per il **teorema di gauss**, lo fa più o meno efficacemente a seconda della maggiore o minore distanza dal **nucleo**, ovvero del maggiore o minore numero di orbitali occupati e si interpongono ad esso.

Il termine aggiuntivo di schermo (oltre a ridurre le differenze di energia fra una shell e la successiva) rimuove la degenerazione rispetto a ℓ . Il potenziale, infatti, non è più colombiano puro, ma è ancora un potenziale centrale, quindi la degenerazione rispetto a m rimane.

Chapter 6

Fisica Molecolare

6.1 Considerazioni generali

- 1. Poichè la massa dei nuclei nelle molecole è molto più grande della massa degli elettroni, il moto dei nuclei è molto più lento rispetto a quello degli elettroni, per cui questi occuperanno posizioni quasi fisse all'interno della molecola.
- 2. Le shell più interne degli atomi che formano molecole restano quasi indisturbate. La distribuzione di carica degli elettroni più esterni fornisce la forza di legame.
- 3. Oltre all'energia elettronica occorre considerare l'energia di vibrazione e di rotazione della molecola.

6.2 Ordini di grandezza delle diverse energie

Sia a la distanza tipica dei nuclei in una molecola. Per il principio di indeterminazione l'impulso degli elettroni di valenza è dell'ordine di $p \sim \hbar/a$, cosicchè l'energia elettronica è dell'ordine di

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \sim eV \ . \tag{6.1}$$

Se le vibrazioni della molecola sono armonic con frequenza angolare ω_N allora si ricava che se uno dei nuclei è spostato ad una distanza a l'energia potenziale della molecola aumenta di una quantità $\frac{1}{2}M\omega_N^2a^2$ (M dell'ordine della massa nucleare).

D'altra parte se un nucleo è rimosso dalla molecola, questo equivale a dissociare la molecola, per cui quest'aumento deve essere dell'ordine dell'energia elettronica $M\omega_N^2 a^2 \sim \hbar^2/m_e a^2$. Quindi l'energia vibrazionale sarà dell'ordine di

$$E_v \sim \hbar \omega_N \sim \hbar \frac{\hbar}{a^2 \sqrt{mM}} = \frac{\hbar^2}{ma^2} \sqrt{\frac{m}{M}} = E_e \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \sim 10^{-2} E_e \ .$$
 (6.2)

Per stimare l'energia rotazionale consideriamo una molecola biatomica con due nuclei di massa M separati da una distanza a. Il momento di inerzia sarà $I=\frac{Ma^2}{2}$, per cui l'energia sarà dell'ordine di

$$E_R \sim \frac{\hbar^2}{I} \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2} = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left(\frac{m}{M}\right) = E_e \left(\frac{m}{M}\right) \sim 10^{-4} E_e \ .$$
 (6.3)

Riassumendo

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \sim eV ,$$

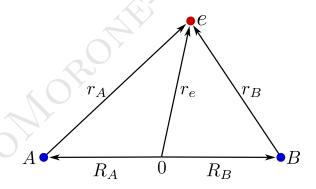
$$E_v \sim E_e \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} ,$$

$$E_R \sim E_e \left(\frac{m}{M}\right) .$$
(6.4)

L'energia rotazionale è più piccola dell'energia elettronica di un fattore m/M e più piccola dell'energia vibrazionale di un fattore $(m/M)^{1/2}$. Da questo calcolo si vede anche che i periodi nucleari $T_N^{v,R} \sim \frac{\hbar}{E_{v,R}}$ sono molto più lunghi dei periodi elettronici $T_e \sim \frac{\hbar}{E_e}$.

Ecco perchè i moti nucleari ed elettronici possono essere trattati **indipendentemente** e ricavare gli stati elettronici per ciascun valore della separazione nucleare trattando i nuclei come nuclei **fissi**.

6.3 Ione molecolare H_2^+



La hamiltoniana dello ione H_2^+ si scrive in unità atomiche:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2M}\nabla_A^2 - \frac{1}{2M}\nabla_B^2 - \frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{|\vec{r_e} - \vec{R_A}|} - \frac{1}{|\vec{r_e} - \vec{R_B}|} + \frac{1}{|\vec{R_A} - \vec{R_B}|} \ . \tag{6.5}$$

Introducendo la coordinata del centro di massa $\vec{R}_{CM} = \frac{\vec{R}_A + \vec{R}_B}{2}$, la coordinata internucleare $\vec{R}_A - \vec{R}_B$ e la coordinata dell'elettrone rispetto al centro di massa \vec{r} .

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{4M} \nabla_{R_{CM}}^2 - \frac{1}{M} \nabla_{R}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r}^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r_e} + \vec{R}/2|} + \frac{1}{|\vec{R}|} . \tag{6.6}$$

Sul centro di massa non agiscono forze. Inoltre La funzione d'onda si fattorizza nel prodotto di una funzione che dipende solo da \vec{R}_{CM} e una che dipende da \vec{R} e \vec{r} . La funzione d'onda che dipende da \vec{R}_{CM} è un'onda piana. Ci interessa la funzione $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ che soddisfa:

$$\hat{H}\phi(\vec{r},\vec{R}) = \left[-\frac{1}{M} \nabla_R^2 - \frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r_e} + \vec{R}/2|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right] \phi(\vec{r},\vec{R}) = E\phi(\vec{r},\vec{R}) .$$
(6.7)

Quest'ultima hamiltoniana non è separabile nelle variabili \vec{R} e \vec{r} . Conviene fare un'approssimazione e trovare le funzioni d'onda dell'elettrone considerando la massa dei nuclei infinita e quindi trattare i nuclei fermi ad una distanza fissa \vec{R} . Avremo così che le autofunzioni ψ^e della sola variabile elettronica \vec{r} dipendono parametricamente dalla variabile \vec{R} . Con una ulteriore approssimazione si può risolvere anche il problema complessivo.

Quindi l'hamiltoniana elettronica sarà:

$$\hat{h}^e = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} , \qquad (6.8)$$

e l'equazione agli autovalori:

$$\hat{h}^e \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_n^e(R) \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R}) , \qquad (6.9)$$

dove $\epsilon_i^e(R)$ dipende solo dal modulo di \vec{R} solo se il momento angolare orbitale elettronico associato a $\psi_i^e(\vec{r}, \vec{R})$ è nullo. Questa ipotesi è soddisfatta nel caso dello stato fondamentale dello ione H_2^+ . Ora se $F_i^N(\vec{R})$ è una base completa di funzioni incognite nello spazio della sola variabile nucleare \vec{R} si può dimostrare che vale lo sviluppo:

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{i=0}^{\infty} F_i^N(\vec{R}) \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R}) . \tag{6.10}$$

Le funzioni $F_i^N(\vec{R})$ rappresentano l'ampiezza di trovare i due nuclei alla distanza \vec{R} quando il sistema è nello **stato elettronico** i. Infatti si ha

$$P(R) = \int |\phi(\vec{r}, \vec{R})|^2 d^3r = \sum_{i,j=0}^{\infty} F_i^{N*}(\vec{R}) F_j^N(\vec{R}) \int \psi_i^{e*}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_j^e(\vec{r}, \vec{R}) d^3r = \sum_{i=0}^{\infty} |F_i^N(\vec{R})|^2.$$
(6.11)

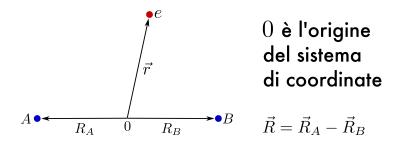
Inoltre per un fissato \vec{R} rappresentano il peso con cui i diversi autostati ψ_i^e dell'hamiltoniana elettronica contribuiscono alla funzione d'onda totale ϕ . Inserendo ϕ nell'equazione di Schroedinger si ottiene:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R}) \left[-\frac{1}{M} \nabla_R^2 + \epsilon_i(R) + \frac{1}{R} - E \right] F_i^N(\vec{R}) = \frac{1}{M} F_i^N(\vec{R}) \nabla_R^2 \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R}) .$$
(6.12)

6.4 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Consideriamo la molecola di H_2^+ , la cui hamiltoniana è:

$$H = T_N + T_e + V (6.13)$$



dove

$$T_{N} = -\frac{1}{M} \nabla_{R}^{2} = -\frac{1}{M} \left[\frac{1}{R^{2}} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^{2} \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{N^{2}}{R^{2}} \right],$$

$$T_{e} = -\frac{1}{2} \nabla_{r}^{2},$$

$$V = -\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r_{e}} + \vec{R}/2|} + \frac{1}{R},$$
(6.14)

dove

$$N^{2} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}}. \tag{6.15}$$

L'equazione agli autovalori sarà:

$$H\phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\phi(\vec{r}, \vec{R}) . \tag{6.16}$$

Consideriamo ora il moto dell'elettrone che si muove nel potenziale dei nuclei A e B che si trovano ad una distanza fissata \vec{R} . Avremo:

$$\hat{h}^e \psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_i^e(R) \psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) , \qquad (6.17)$$

dove \hat{h}^e è l'hamiltoniana elettronica $\hat{h}^e = T_e + V$.

Equazione d'onda elettronica. Gli autovalori $\epsilon_i^e(R)$ (e le funzioni d'onda $\psi_i^e(\vec{r}; \vec{R})$) dipendono parametricamente da \vec{R} che è tenuto fissato quando si calcolano $\epsilon_i^e(R)$ e $\psi_i^e(\vec{r}; \vec{R})$. Le autofunzioni ψ_i^e sono ortonormali $\langle \psi_i^e | \psi_j^e \rangle = \delta_{ij}$ e formano un insieme completo, per cui la funzione d'onda ϕ può essere espansa come:

$$\phi = \sum_{i=0}^{\infty} F_i^N(\vec{R}) \psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) . \tag{6.18}$$

Nota: le energie $\epsilon_i^e(R)$ non possono dipendere dall'orientazione della distanza internucleare \vec{R} senza un campo esterno e quindi dipendono solo dal modulo R.

I coefficienti $F_i^N(\vec{R})$ sono le funzioni d'onda che rappresentano il moto nucleare (**rotazionale** e **vibrazionale**) quando il sistema è nello stato elettronico i. L'hamiltoniana completa della molecola è

$$H = T^N + h^e (6.19)$$

quindi l'equazione di Shroedinger può essere scritta come:

$$(T^N + h^e) \sum_{i=0}^{\infty} F_i^N(\vec{R}) \psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = E \sum_{i=0}^{\infty} F_i^N(\vec{R}) \psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) . \tag{6.20}$$

Proiettando su ψ_j si ottiene

$$\sum_{i} \langle \psi_j | T^N + h^e - E | \psi_i \rangle F_i^N(\vec{R}) = 0 , \qquad (6.21)$$

che diventa

$$\sum_{i} \langle \psi_{j} | -\frac{1}{M} \frac{1}{R^{2}} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^{2} \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{N^{2}}{MR^{2}} |\psi_{i}\rangle F_{i}^{N}(\vec{R}) + [\epsilon_{j}^{e}(R) - E] F_{j}^{N}(\vec{R}) = 0 , \quad (6.22)$$

In cui non c'è ancora alcuna approssimazione, per cui questa equazione è identica all'equazione di Shroedinger iniziale. Ora facciamo l'approssimazione di Born-Oppenheimer (o adiabatica). Poiché il moto nucleare è molto più lento di quello elettronico, la funzione d'onda $\psi_i^e(\vec{r}; \vec{R})$ varia molto lentamente rispetto a (R, θ, ϕ) , quindi trascuriamo $|\partial\psi\partial R|$ rispetto a $|\partial F\partial R|$ e teniamo solo i termini diagonali $\langle\psi_j|N^2|\psi_j\rangle$ e quindi troviamo l'equazione d'onda nucleare:

$$\left[-\frac{1}{M} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\langle \psi_j | N^2 | \psi_j \rangle}{MR^2} + \epsilon_j^e(R) - E \right] F_j^N(\vec{R}) = 0 , \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$(6.23)$$

Abbiamo quindi disaccoppiato le equazioni per gli stati elettronici i e j diversi. Ciascuna equazione descrive il moto vibrazionale e rotazionale quando la molecola nello stato elettronico j.

Quindi nell'approssimazione di Born-Oppenheimer si risolve prima l'equazione d'onda elettronica per trovare $\epsilon_i^e(R)$ per differenti valori di R e poi si risolve l'equazione d'onda nucleare.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer fallisce se il moto dell'elettrone è lento (rispetto a quello nucleare), ad esempio quando si trova in uno stato molto eccitato. Fallisce anche quando il modo dei nuclei non è lento, per esempio in atomi in collisione.

La forma generale di $\epsilon_j^e(R)$ è approssimativamente quella mostrata in figura 6.1. A breve distanza prevale la repulsione **nucleo-nucleo**. A grande distanza l'energia

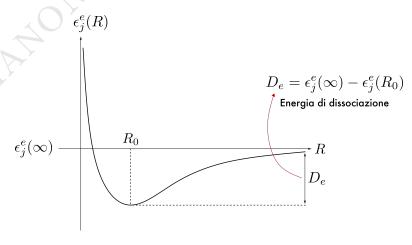


Figure 6.1

tende ad una costante pari alla somma delle energie dei due atomi isolati.

Supponiamo di conoscere $\epsilon_j^e(R)$ e risolviamo l'equazione d'onda **nucleare**. Dobbiamo calcolare $\langle \psi_j^e | N^2 | \psi_j^e \rangle F_j^N(\vec{R})$. Notiamo subito che

$$\vec{N} = \vec{K} - \vec{L} . \tag{6.24}$$

Poiché $\vec{N} = \vec{R} \times \vec{P}$, allora $\vec{N} \cdot \vec{R} = 0$. Inoltre

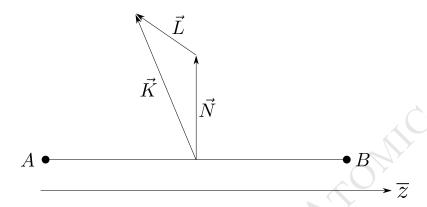


Figure 6.2: \vec{K} è l'operatore momento angolare dell'intera molecola. \vec{L} è l'operatore momento angolare elettronico.

$$K_{\overline{z}} = L_{\overline{z}} \,, \tag{6.25}$$

cioè la proiezione del momento angolare totale sull'asse internucleare è uguale alla proiezione del momento angolare elettronico.

Se la molecola è isolata $\phi_i = F_i^N \psi_i^e$ è un autostato di K^2 e K_z :

$$K^2 \phi_i = k(k+1)\phi_i ,$$

$$K_z \phi_i = M_k \phi_i .$$
(6.26)

Inoltre $L_{\overline{z}}$ commuta con l'hamiltoniana elettronica poiché \hat{h}^e è invariante per rotazioni intorno all'asse internucleare, ma \hat{h}^e non commuta con L^2 e $L_{\overline{x}}L_{\overline{y}}$:

$$[\hat{h}^e, L_{\overline{z}}] = 0. ag{6.27}$$

Quindi ψ_i^e è autostato di $L_{\overline{z}}$ con autovalore

$$L_{\overline{z}}\psi_i^e = M_L \psi_i^e = \pm \Lambda \psi_i^e , \qquad (6.28)$$

con $\Lambda = |M_L|$ e

$$\Lambda = \begin{array}{cccc}
0 & 1 & 2 & 3 \\
\downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
\Sigma & \Pi & \Delta & \Phi
\end{array}$$
(6.29)

Inoltre $L_{\overline{z}}$ agisce solo sulla variabile elettronica, quindi ϕ_i è autostato di $L_{\overline{z}}$ con lo stesso autovalore

$$L_{\overline{z}}\phi_i = L_{\overline{z}}F_i^N\psi_i^e = F_i^N L_{\overline{z}}\psi_i^e = \pm \Lambda \phi_i . \qquad (6.30)$$

A questo punto

$$\langle \psi_{i} | N^{2} | \psi_{i} \rangle F_{i}^{N}(\vec{R}) = \langle \psi_{i}^{e} | K^{2} + L^{2} - 2K \cdot L | \psi_{i}^{e} \rangle F_{i}^{N}(\vec{R}) =$$

$$= [k(k+1) + \Lambda^{2} - 2\Lambda^{2}] F_{i}^{N}(\vec{R}) + \langle \psi_{i}^{e} | L_{\overline{x}}^{2} + L_{\overline{y}}^{2} - 2K_{\overline{x}}L_{\overline{x}} - 2K_{\overline{y}}L_{\overline{y}} | \psi_{i}^{e} \rangle .$$
(6.31)

L'equazione d'onda nucleare diventa

$$\left[-\frac{1}{M} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{k(k+1)}{MR^2} \right] F_i^N(\vec{R}) + \left[\tilde{\epsilon}_i^e(R) - E \right] F_i^N(\vec{R}) = 0 , \quad (6.32)$$

dove

$$\widetilde{\epsilon}_i^e(R) = \epsilon_i^e(R) - \frac{\Lambda^2}{MR^2} + \frac{\langle \psi_i^e | L_{\overline{x}}^2 + L_{\overline{y}}^2 - 2K_{\overline{x}}L_{\overline{x}} - 2K_{\overline{y}}L_{\overline{y}} | \psi_i^e \rangle}{MR^2} \sim \epsilon_i^e(R) . \quad (6.33)$$

Poiché $L_{\overline{z}} = K_{\overline{z}}$ e $|k| \geq K_{\overline{z}}$, i valori possibili del numero quantico k saranno $k \geq \Lambda$: $k = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2,$

Poiché la massa nucleare è molto più grande della massa elettronica, i due termini nell'equazione (6.33) sono piccoli in confronto a $\epsilon_i^e(R)$ e li trascuriamo. Inoltre la funzione d'onda nucleare può essere espressa come prodotto di una funzione radiale per una funzione angolare giacché il potenziale $\epsilon_i^e(R)$ dipende solo dal modulo di \vec{R} :

$$F_i^N(\vec{R}) = f_{nk}^i(R) \mathcal{Y}_{kM_k}(\theta, \phi) , \qquad (6.34)$$

dove n è il numero quantico vibrazionale e k è il numero quantico rotazionale.

Per stati Σ : $\Lambda = 0 \rightarrow \vec{K} = \vec{N}$, e in questo caso le autofunzioni di K^2 e K_z sono proprio le armoniche sferiche $Y_{kM_k}(\theta,\phi)$.

Ponendo $f_{nk}(R) = \chi_{nk}(R)/R$ e inserendo nell'equazione si ottiene

$$\left[\left(-\frac{1}{M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{k(k+1)}{MR^2} + \epsilon_i^e(R) - E_{ink} \right) \chi_{i;nk}(\vec{R}) = 0 \right].$$
(6.35)

Se il potenziale $\epsilon_i^e(R)$ ha un minimo in R_0 possiamo sviluppare intorno al minimo e tenere solo i termini fino al 2^o ordine:

$$\epsilon_i^e(R) \sim \epsilon_i^e(R_0) + \frac{1}{2}k_i(R - R_0)^2 ,$$
 (6.36)

dove

$$k_i = \frac{d^2}{dR^2} \epsilon_i^e(R) \Big|_{R=R_0} . \tag{6.37}$$

Per semplificare ulteriormente il problema possiamo dire che poiché la massa nucleare è molto grande, la funzione d'onda nucleare sarà localizzata in una regione molto piccola intorno al minimo R_0 , cosìcché, se le oscillazioni sono davvero piccole, conviene porre $R \sim R_0$ nel termine di energia cinetica angolare. Questo equivale a considerare la molecola dal punto di vista della rotazione come un rotatore rigido (naturalmente vibra radialmente). Quindi avremo

$$\left[-\frac{1}{M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k_i (R - R_0)^2 \right] \chi_{i;nk}(\vec{R}) = \left[E_{ink} \frac{k(k+1)}{MR_0^2} - \epsilon_i^e(R_0) \right] \chi_{i;nk}(\vec{R}) ,$$
(6.38)

che è l'equazione di un oscillatore armonico unidimensionale, per cui l'energia sarà:

$$E_{ink} = \epsilon_i^e(R_0) + E_R + E_V = \epsilon_i^e(R_0) + \frac{k(k+1)}{MR_0^2} + \omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) \, , \qquad (6.39)$$

dove $\omega_0 = \sqrt{k_i/M}$.

6.5 Anarmonicità del potenziale

Se si approssima il potenziale $\epsilon_i^e(R)$ con il potenziale di **Morse**:

$$\epsilon_i^e(R) = \epsilon_i^e(\infty) + V(R) ,$$

$$V_M(R) = D_e \left[e^{-2\alpha(R - R_0)} - 2e^{-\alpha(R - R_0)} \right] ,$$
(6.40)

che ha un minimo in R_0 pari a $-D_e$ cosicché

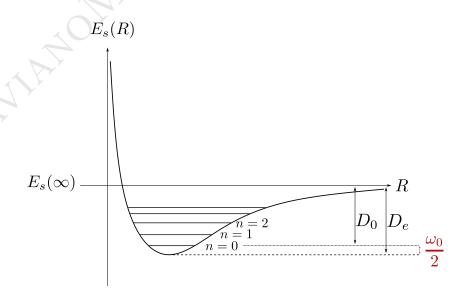
$$D_e = \epsilon_i^e(\infty) - \epsilon_i^e(R_0) \tag{6.41}$$

(quindi D_e è l'energia di dissociazione della molecola che non tiene conto dell'energia di punto zero), si ottiene un'energia vibrazionale pari a

$$E_V = \omega_0 \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad \beta \ll 1.$$
 (6.42)

A causa dell'energia di punto zero $\omega_0/2$, la vera energia di dissociazione è

$$D_0 = D_e - \frac{\omega_0}{2} \ . \tag{6.43}$$



6.6 Distorsione centrifuga

Se rilassiamo l'ipotesi di rotatore rigido allora per ottenere i livelli di energia dobbiamo risolvere l'equazione radiale. Scriviamo intanto l'equazione radiale come

$$\left(-\frac{1}{M}\frac{d^2}{dR^2} + V_{\text{eff}}(R) - \tilde{E}_{ink}\right)\chi_{i;nk}(\vec{R}) = 0 , \qquad (6.44)$$

con

$$V_{\text{eff}}(R) = V_M(R) + \frac{k(k+1)}{MR^2} ,$$
 (6.45)

dove $\frac{k(k+1)}{MR^2}$ è il termine di **distorsione centrifuga**, e

$$\widetilde{E}_{ink} = E_{ink} - E(\infty) . ag{6.46}$$

 V_M è il potenziale di Morse. Ora, il minimo di $V_{\rm eff}(R)$ sarà in un punto R_1 che è circa

$$R_1 \sim R_0 + ck(k+1)$$
, (6.47)

cioè più alto è il momento angolare e più grande è la distanza di equilibrio: la molecola quindi si stira.

Risolvendo con uno sviluppo al 4º ordine l'equazione radiale si trova che l'energia contiene (oltre alla profondità della buca di potenziale, ai termini armonici e anarmonici) un termine di accoppiamento rotovibrazionale e un termine di correzione all'energia del rotatore rigido.

6.7 Degenerazione dei livelli E_{ink}

L'hamiltoniana \hat{h}^e è invariante per rotazioni intorno all'asse internucleare, cioè commuta con $L_{\overline{z}}$:

$$[\hat{h}^e, L_{\overline{z}}] = 0. ag{6.48}$$

L'hamiltoniana elettronica è inoltre invariante per **riflessioni** in tutti i piani contenenti l'asse internucleare. Un esempio è il piano $(\overline{x}, \overline{z})$ e la riflessione delle coordinate dell'elettrone in un tale piano corrisponde all'operazione $\overline{y} \to -\overline{y}$. Se A_y è l'operatore che effettua questa riflessione si avrà

$$[\hat{A}_u, \hat{h}^e] = 0 \ . \tag{6.49}$$

Inoltre deve anche essere

$$A_y L_{\overline{z}} = -L_{\overline{z}} A_y , \qquad (6.50)$$

cosicché se $\Lambda \neq 0$, l'azione dell'operatore A_y su una funzione d'onda corrispondente all'autovalore Λ è quella di trasformare questa funzione in un'altra corrispondente all'autovalore $-\Lambda$ ed entrambe queste autofunzioni hanno la stessa energia. Ciascun termine elettronico con $\Lambda \neq 0$ è doppiamente degenere in quanto ogni valore dell'energia corrisponde a 2 stati che differiscono per la direzione della proiezione del momento angolare orbitale lungo l'asse molecolare. La degenerazione dei livelli è quindi:

$$\begin{cases} 2(2k+1) & \Lambda \neq 0 \\ 2k+1 & \Lambda = 0 \text{ (i.e. per stati } \Sigma) \end{cases}$$
 (6.51)

6.8 Principio variazionale

Consideriamo il funzionale

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\int \phi^* H \phi \ d\tau}{\int \phi^* \phi \ d\tau} \ . \tag{6.52}$$

Vogliamo dimostrare che ogni funzione che rende stazionario il funzionale $E[\phi]$ è un'autofunzione ψ_n di H, cosicché se ϕ e ψ_n differiscono per una variazione infinitesima arbitraria $\delta\phi$, cioè

$$\phi = \psi_n + \delta\phi , \qquad (6.53)$$

la corrispondente variazione di energia al primo ordine si annulla:

$$\delta E = 0. (6.54)$$

La condizione per cui il funzionale è stazionario è che $\delta E=0$. Variando quindi l'espressione del funzionale otteniamo

$$\delta E \int \phi^* \phi \, d\tau + E \int \delta \phi^* \phi \, d\tau + E \int \phi^* \delta \phi \, d\tau = \int \delta \phi^* H \phi \, d\tau + \int \phi^* H \delta \phi \, d\tau \,, \tag{6.55}$$

ovverosia

$$\int \delta \phi^* (H - E) \phi \ d\tau + \int \phi^* (H - E) \delta \phi \ d\tau = 0 \ . \tag{6.56}$$

Poiché ϕ è complessa, le variazioni $\delta \phi$ e $\delta \phi^*$ possono essere trattate indipendentemente, per cui otteniamo da ciascuno dei due termini (usando l'hermiticità di H) che

$$(H - E[\phi])\phi = 0 , \qquad (6.57)$$

cioè ϕ soddisfa l'equazione di Shroedinger, quindi è autofunzione di H. Inoltre se ϕ e ψ differiscono per un termine $\delta\phi$ il principio variazionale implica che il termine principale della differenza tra $E[\phi]$ e l'autovalore vero E_n è quadratico in $\delta\phi$. Questo vuol dire che gli errori nelle energie approssimate sono del secondo ordine in $\delta\phi$.

Il funzionale $E[\phi]$ fornisce anche un limite superiore all'energia di **stato fondamentale**. Infatti, sia:

$$\phi = \sum a_n \psi_n \to E[\phi] = \frac{\sum E_n |a_n|^2}{\sum |a_n|^2} \to E[\phi] - E_0 = \frac{\sum |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum |a_n|^2} \ge 0,$$
(6.58)

cioè

$$\boxed{E[\phi] \ge E_0} \ . \tag{6.59}$$

Il metodo variazionale consiste nel valutare la quantità $E[\phi]$ usando **funzioni di prova** che dipendono da certi parametri variazionali e poi minimizzare $E[\phi]$ rispetto a questi parametri.

Supponiamo di sviluppare ϕ su una base troncata ad N termini:

$$\phi = \sum_{n=1}^{N} c_n \chi_n , \qquad (6.60)$$

e valutiamo il funzionale

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_{n}^{N} \sum_{n'}^{N} c_{n'}^{*} c_{n} H_{n'n}}{\sum_{n}^{N} \sum_{n'}^{N} c_{n'}^{*} c_{n} \Delta_{n'n}},$$
(6.61)

con

$$H_{n'n} = \langle \chi_{n'} | H | \chi_n \rangle , \qquad (6.62)$$

e

$$\Delta_{n'n} = \langle \chi_{n'} | \chi_n \rangle \tag{6.63}$$

(che è uguale a $\delta_{nn'}$ se le χ_n sono ortonormali). Abbiamo quindi

$$E[\phi] \sum_{n=1}^{N} \sum_{n'}^{N} c_{n'}^* c_n \Delta_{n'n} = \sum_{n=1}^{N} \sum_{n'}^{N} c_{n'}^* c_n H_{n'n} .$$
 (6.64)

Differenziando rispetto a $c_{n'}^*$ e ponendo $\partial E/\partial c_{n'}^*=0$ otteniamo un sistema di N equazioni:

$$\sum_{n} (H_{n'n} - E\Delta_{n'n})c_n = 0 , \quad n' = 1, 2, ..., N$$
 (6.65)

Per avere soluzione non banale occorre che sia soddisfatta la condizione:

$$\det |H_{n'n} - E\Delta_{n'n}| = 0. (6.66)$$

Le soluzioni $E_0, E_1, ..., E_{N-1}$ sono le energie approssimate dal "di sopra" dello stato fondamentale e degli altri stati eccitati. Sostituendo progressivamente le soluzioni nell'equazione di partenza si trovano anche i coefficienti $c_i^0, c_i^1, ...$ e quindi le funzioni d'onda approssimate corrispondenti.

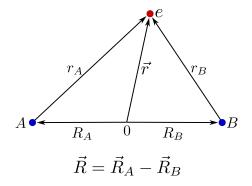
6.9 Risoluzione dell'equazione d'onda elettronica (H_2^+)

L'hamiltoniana elettronica per lo ione molecolare H_2^+ è

$$h^e = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r}_A|} - -\frac{1}{|\vec{r}_B|} + \frac{1}{R} . {(6.67)}$$

Vogliamo trovare le funzioni d'onda e le energie dello stato fondamentale e del primo stato eccitato. A questo scopo utilizziamo una base minima di due orbitali 1s centrati su ciascun atomo $|A\rangle$, $|B\rangle$, ovverosia

$$\begin{cases} \langle \vec{r}|A\rangle = \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-|\vec{r} - \vec{R}_A|} \\ \langle \vec{r}|B\rangle = \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-|\vec{r} - \vec{R}_B|} \end{cases}, \tag{6.68}$$



e costruiamo i due stati come

$$\begin{cases} |0\rangle = c_A^0 |A\rangle + c_B^0 |B\rangle \\ |1\rangle = c_A^1 |A\rangle + c_B^1 |B\rangle \end{cases} \to \begin{cases} \psi_0^e(\vec{r}; \vec{R}) = c_A^0 \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) + c_B^0 \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B) \\ \psi_1^e(\vec{r}; \vec{R}) = c_A^1 \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) + c_B^1 \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B) \end{cases} . \tag{6.69}$$

L'utilizzo di questa base minima è motivato dal fatto che per \vec{R} molto grande, cioè quando i due atomi sono molto distanti, le funzioni d'onda devono tendere a quelle dell'atomo **isolato** e infatti si ottiene la soluzione giusta. Anche a piccole distanze è verosimile che gli stati atomici 1s contribuiscano alle funzioni d'onda molecolari relative alle energie più basse più di tutti gli altri stati eccitati, visto che nell'atomo di idrogeno il salto fra lo stato 1s e lo stato 2p è di parecchi elettrovolt ($\sim 10 \text{ eV}$).

Per risolvere il problema abbiamo due strade:

- 1. Uso della simmetria.
- 2. Uso del principio variazionale.

6.9.1 Uso della simmetria

Poiché l'hamiltoniana elettronica è

$$h^e = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - -\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} , \qquad (6.70)$$

vediamo subito che scambiare il nucleo A con il nucleo B lascia l'hamiltoniana elettronica invariata. Poiché lo schema è quello mostrato in figura 6.3, scambiare A con B equivale a mandare $\vec{r} \to -\vec{r}$.

L'hamiltoniana elettronica è quindi invariante per parità, cioè commuta con \hat{p} .

$$[\hat{h}^e, \hat{P}] = 0 \ . \tag{6.71}$$

Le autofunzioni di \hat{h}^e sono autofunzioni di \hat{P} e quindi o sono **pari** o sono **dispari** per $\vec{r} \to -\vec{r}$. Possiamo quindi costruire con gli orbitali 1s di base solo una combinazione pari e una dispari, cioè

$$\begin{cases} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|A\rangle + |B\rangle] = |g\rangle \\ |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|A\rangle - |B\rangle] = |u\rangle \end{cases}$$
 (6.72)

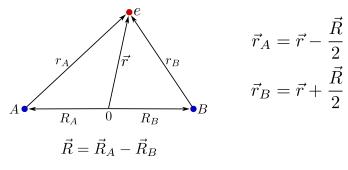


Figure 6.3

Infatti, tenendo presente le funzioni ψ_{1s} , abbiamo

$$P|A\rangle = |B\rangle$$
,
 $P|B\rangle = |A\rangle$, (6.73)

per cui

$$P|0\rangle = |0\rangle$$
,
 $P|\rangle = -|\rangle$. (6.74)

Non ci rimane più nessun coefficiente da variare e quindi $|g\rangle$ e $|u\rangle$ sono la migliore approssimazione dei primi due stati elettronici della molecola H_2^+ .

Sappiamo inoltre che il rapporto dei due coefficienti vale 1 per $|g\rangle$ e -1 per $|u\rangle$, ma non sono ancora normalizzati. Avremo

$$\langle 0|0\rangle = \frac{1}{2}(\langle A| + \langle B|)(|A\rangle + |B\rangle) = \frac{1}{2}(1 + 1 + \langle A|B\rangle + \langle B|A\rangle) = 1 + I(R), (6.75)$$

dove $I(R) = \langle A|B\rangle$ è l'integrale di **overlap**. Inoltre

$$\langle 1|1\rangle = 1 - I(R) , \qquad (6.76)$$

cosicché

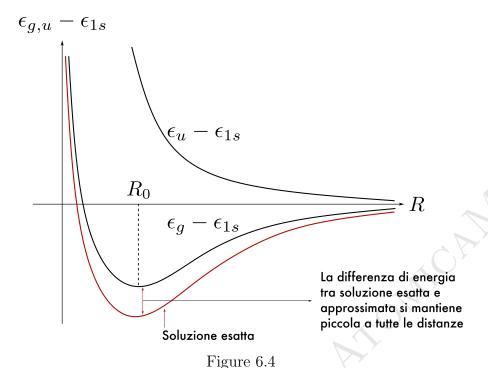
$$c_A^0 = c_B^0 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2I(R)}}, c_A^1 = -c_B^1 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2I(R)}}.$$
 (6.77)

L'energia si calcola come

$$\epsilon_g(R) = \frac{\langle g|\hat{h}^e|g\rangle}{\langle g|g\rangle} \epsilon_u(R) = \frac{\langle u|\hat{h}^e|u\rangle}{\langle u|u\rangle} . \tag{6.78}$$

L'andamento è del tipo mostrato in figura 6.4. L'energia $\epsilon_g(R)$ presenta un minimo che si trova al di sotto dell'energia corrispondente a quella dell'atomo isolato (zero del grafico). Questo vuol dire che la molecola H_2^+ nello stato $|0\rangle = |g\rangle$ è **legata**, per cui l'orbitale $|g\rangle$ ottenuto come combinazione lineare con il segno + di 2 orbitali atomici 1s è detto **stato legante** $\sigma_g 1s$.

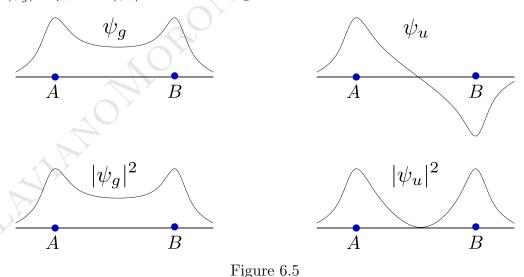
Al contrario l'energia $\epsilon_u(R)$ non ha minimo, è monotona decrescente (cioè **repulsiva** a tutte le distanze), e si trova tutta al di sopra dell'energia dell'atomo isolato. In questo stato la molecola **non è legata** e se riuscissimo a portare



la molecola dallo stato fondamentale al primo stato elettronico eccitato, questa si

dissocierebbe immediatamente. L'orbitale $|u\rangle$ ottenuto come combinazione lineare di 2 orbitali atomici con il segno – è detto **stato antilegante** σ_u^*1s .

Questo si capisce maggiormente considerando la densità di probabilità negli stati ψ_g e ψ_u , data da $|\psi_g|^2$ e $|\psi_u|^2$ e la corrispondente densità elettronica $\rho_g = -e|\psi_g|^2$ e $\rho_u = -e|\psi_u|^2$ mostrate in figura 6.5.



Il caso di $|\psi_g|^2$ la densità di carica dei punti A e B è maggiore della somma delle densità dovute a due atomi isolati H ciascuno con carica -e/2. Questo **eccesso** di carica negativa tra i protoni è la causa del legame. Inoltre la probabilità di trovare l'elettrone in mezzo ai due protoni e più alta rispetto a quella di trovarlo fuori.

Nel caso di $|\psi_u|^2$ si trova invece un **difetto di carica negativa** tra i due protoni e in questo caso non c'è legame. Inoltre la funzione d'onda ψ_u ha un nodo, cioè si annulla sul piano perpendicolare passante per il punto medio dell'asse internucleare. La probabilità di trovare l'elettrone è quindi minore della regione internucleare e maggiore fuori.

Le due funzioni d'onda hanno simmetria cilindrica intorno all'asse internucleare, il che discende immediatamente dalla loro espressione come combinazione lineare di 2 orbitali 1s centrati sui 2 atomi.

Gli altri stati eccitati non avranno in generale simmetria cilindrica. Il fatto che l'hamiltoniana elettronica abbia simmetria cilindrica implica solo che la dipendenza dei suoi autostati dall'angolo di rotazione ϕ intorno all'asse molecolare \overline{z} sia del tipo $e^{im\phi}$ con m intero.

Così come per un atomo di idrogeno gli stati elettronici si classificano, per quel che riguarda le loro proprietà sotto rotazione, secondo il momento angolare $\ell=$ $0, 1, 2, \dots (s, p, d)$, così in una molecola biatomica la cui hamiltoniana ha simmetria cilindrica gli stati di un elettrone si classificano secondo la proiezione del momento angolare $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ lungo l'asse $(\sigma, \pi, \delta, \dots)$.

I due stati molecolari costruiti a partire da due orbitali s hanno m=0 e perciò sono stati σ .

Uso del principio variazionale 6.9.2

Consideriamo le 2 funzioni di base $|\chi_1\rangle = |A\rangle$ e $|\chi_2\rangle = |B\rangle$. In base al metodo variazionale dobbiamo risolvere l'equazione

$$\det |H_{n'n} - E\Delta_{n'n}| = 0 , \qquad (6.79)$$

dove $H_{11} = \langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle$, $H_{22} = \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle$ e $H_{12} = H_{21} = \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle$. Chiamando $H_{11} = \epsilon_A$, $H_{22} = \epsilon_B$, e $H_{12} = H_{21} = -t(R)$, e $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle = -t(R)$

S(R) avremo

$$\begin{vmatrix} \epsilon_A - E & -t - ES \\ -t - ES & \epsilon_B - E \end{vmatrix} = 0. \tag{6.80}$$

Essendo $\epsilon_A = \epsilon_B = \epsilon$ troviamo

$$\begin{vmatrix} \epsilon - E & -t - ES \\ -t - ES & \epsilon - E \end{vmatrix} = 0 , \qquad (6.81)$$

da cui otteniamo

$$(\epsilon - E)^{2} - (-t - ES)^{2} = 0$$

$$\epsilon - E = \pm (-t - ES) \rightarrow E(1 - S) = \epsilon + t \rightarrow E_{1} = \frac{\epsilon + t}{1 - S},$$

$$E(1 + S) = \epsilon - t \rightarrow E_{2} = \frac{\epsilon - t}{1 + S},$$

$$(6.82)$$

che sono proprio le energie ottenute precedentemente: $\epsilon_g = E_2$ e $\epsilon_u = E_1$. Sostituendo queste soluzioni nel sistema

$$\sum_{n=1}^{2} c_n [H_{nn'} - E\Delta_{nn'}] = 0 , \quad n' = 1, 2 , \qquad (6.83)$$

si ottengono anche i coefficienti c_A^0, c_B^0 e c_A^1, c_B^1 .

6.10 Idrogeno molecolare H_2

Le funzioni d'onda elettroniche per sistemi molecolari contenenti molti elettroni possono essere costruite dagli **orbitali molecolari** ad un elettrone (**metodo degli orbitali molecolari**).

Nel caso di H_2 gli stati più bassi si possono costruire dagli orbitali ψ_u e ψ_g di H_2^+ . Poiché la funzione d'onda deve essere antisimmetrica possiamo avere le 4 combinazioni:

$$\phi_{A}(1,2) = \phi_{g}(1)\phi_{g}(2)|0,0\rangle ,$$

$$\phi_{B}(1,2) = \phi_{u}(1)\phi_{u}(2)|0,0\rangle ,$$

$$\phi_{C}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{g}(1)\phi_{u}(2) + \phi_{g}(2)\phi_{u}(1)\right] |0,0\rangle ,$$

$$\phi_{D}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{g}(1)\phi_{u}(2) - \phi_{g}(2)\phi_{u}(1)\right] \begin{vmatrix} 1 \\ 0, 0 \\ -1 \end{vmatrix} .$$
(6.84)

 $\phi_A(1,2)$ descrive 2 elettroni con spin opposto ciascuno occupante l'orbitale legante ϕ_g . Ci aspettiamo quindi che questa funzione d'onda rappresenti il livello di energia più basso, cioè lo stato fondamentale di H_2 . L'energia sarà

$$E_A = \int \phi_A^* H^e \phi_A \, dr_1 dr_2 \,. \tag{6.85}$$

Una migliore approssimazione dell'energia di stato fondamentale di H_2 può essere ottenuta usando nel metodo variazionale la funzione di prova

$$\phi_T = \phi_A + \lambda \phi_B \,\,, \tag{6.86}$$

per cui si ottiene prima l'energia come funzione di λ

$$E(\lambda) = \frac{\int \phi_T^* H^e \phi_T \ dr_1 dr_2}{\int \phi_T^* \phi_T \ dr_1 dr_2} \ , \tag{6.87}$$

e poi si richiede che $\partial E/\partial \lambda = 0$.

Chapter 7

Molecole biatomiche omonucleari

Diciamo subito che per ottenere uno stato legato di una molecola la densità di carica negativa tra i nuclei deve essere in "eccesso". La densità di carica dipende dall'overlap delle funzioni d'onda atomiche centrate su ciascun atomo e solo le funzioni d'onda degli elettroni delle shell più sterne degli atomi contribuisce apprezzabilmente all'overlap. Questi elettroni sono gli elettroni di valenza.

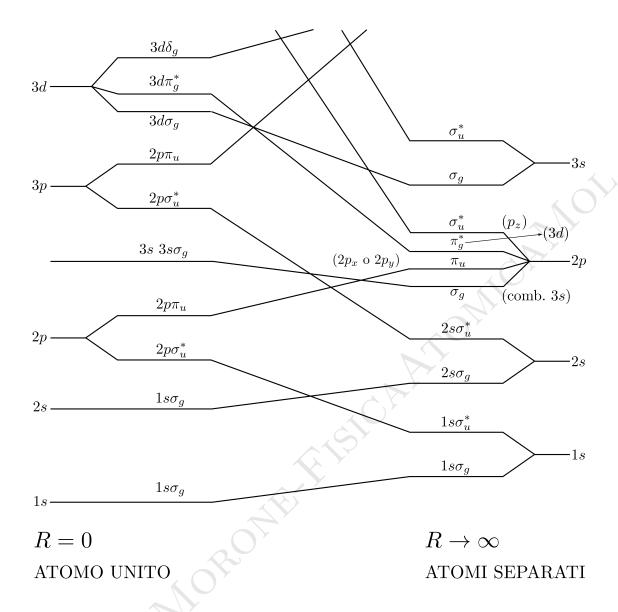
Per queste molecole possiamo costruire la funzione d'onda elettronica completa a partire dagli **orbitali molecolari ad un elettrone**. Questi a loro volta possono essere costruiti all'approssimazione LCAO dagli **orbitali atomici**.

Usando un orbitale atomico centrato su ciascun atomo gli orbitali molecolari di singolo elettrone sono dati da

$$\phi_{g,u}(i) = N_{g,u}(i)[u_a(r_{A_i}) \pm u_b(r_{B_i})], \qquad (7.1)$$

dove u_a e u_b sono orbitali atomici. Per analizzare la natura degli orbitali molecolari in una molecola biatomica è utile disegnare un diagramma di correlazione che mostra qualitativamente le energie relative degli orbitali in funzione di R. Questi diagrammi danno sia il limite di atomo separato che il limite di atomo unito con la regione intermedia corrispondente a $R \sim R_0$, la distanza di equilibrio. Le regole per questi diagrammi sono:

- 1. Orbitali molecolari con un dato valore di λ (proiezione del momento angolare elettronico sull'asse internucleare) devono connettersi con orbitali **atomici** che hanno lo stesso valore di λ .
- 2. La parità della funzione d'onda $(g \circ u)$ deve conservarsi quando R va da 0 a ∞ .
- 3. Bisogna rispettare la regola di Neumann-Wigner: curve corrispondenti ad orbitali che hanno la stessa simmetria **non si incrociano**.
- Per la molecola He_2^+ la configurazione sarà $(\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)$. La combinazione di un orbitale legante e di uno antilegante con lo stesso limite di atomi separati porta ad una repulsione netta piccola. Nel presente caso, con 2 orbitali leganti e uno antilegante l'effetto è uno **stato debolmente legato**.



- Molecola He_2 . In questo caso la configurazione sarà $(\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2$. L'effetto netto è repulsivo e in questa approssimazione non esiste uno **stato fondamentale stabile**.
- Molecola Li_2 . L'atomo di litio ha la configurazione $1s^22s$. Le funzioni d'onda dei due elettroni nella shell k si sovrappongono poco quando si considera la molecola Li_2 . Il legame è dovuto principalmente ai 2 elettroni di valenza negli stati 2s. Lo stato fondamentale avrà la configurazione $(\sigma 2s)^2$ ed è stabile.
- Molecole Be_2 . per lo stesso motivo il legame è dovuto ai 4 elettroni di valenza negli stati 2s. La configurazione è $(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2$ e quindi lo stato fondamentale non è legato in questa approssimazione.
- Molecola B_2 . Il boro ha la configurazione $1s^22s^22p$. Gli elettroni di valenza sono 3. Di nuovo gli orbitali s si sovrappongono poco e la configurazione di

legame è $(\sigma 2p)^2$ (complessivamente $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2$.

• Molecola C_2 . Il carbonio ha la configurazione $1s^22s^22p^2$. L'orbitale molecolare sarà dato dalla sovrapposizione, prevalentemente, degli orbitali 2p. La configurazione di stato fondamentale è

$$(\sigma_q 2p)^2 (\pi_u 2p)^2 \qquad [(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma_q 2p)^2 (\pi_u 2p)^2] . \tag{7.2}$$

La molecola di carbonio contiene 2 orbitali leganti separati $\sigma_g 2p$ e $\pi_u 2p$.

• Molecola O_2 . L'ossigeno ha configurazione $1s^22s^22p^4$. Per cui avremo 6 elettroni e quindi la configurazione

$$(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p)^2 . \tag{7.3}$$

Complessivamente lo stato fondamentale è legato.

• Molecola Na_2 : $1s^22s^22p^63s^1$. Come sempre gli elettroni di core (quelli nelle shell più interne) hanno funzioni d'onda che si sovrappongono poco e che quindi contribuiscono poco al legame. L'elettrone di valenza è uno solo per cui la configurazione sarà

$$(\sigma_q 3s)^2 . \tag{7.4}$$

FILANIA ON ORONIE FILANIA ON ORONIE FILANIA POR ORO

Chapter 8

Molecole biatomiche eteronucleari

In una molecola biatomica eteronucleare gli atomi A e B sono diversi. L'hamiltoniana non è simmetrica dello scambio di A e B e non c'è simmetria per riflessione rispetto al punto medio dell'asse internucleare. Quindi

$$\epsilon_A = \langle A|\hat{h}^e|A\rangle \neq \langle B|\hat{h}^e|B\rangle ,$$
 (8.1)

(supponiamo $\epsilon_A < \epsilon_B$). Possiamo ancora usare l'approssimazione LCAO (con un solo orbitale per atomo) per costruire gli orbitali **molecolari** e scrivere

$$\begin{cases} |0\rangle = c_A^0 |A\rangle + c_B^0 |B\rangle \\ |1\rangle = c_A^1 |A\rangle + c_B^1 |B\rangle \end{cases}$$
 (8.2)

Ma non avendo a disposizione criteri di simmetria, dobbiamo usare il **metodo** variazionale.

Diversamente dall' H_2^+ nel caso eteronucleare non possiamo prendere un solo orbitale s per atomo. In una molecola reale almeno uno dei 2 atomi **non è idrogeno** e ha orbitali in valenza s e p vicini in energia. Consideriamo quindi ϵ_A e ϵ_B come parametri la cui dipendenza da R non conosciamo in modo esplicito (anche per $R \to \infty$ ϵ_A e ϵ_B devono tendere ai valori dell'atomo isolato e t dovrà tendere a zero).

Supponiamo che i due orbitali siano **ortogonali**, cio
è $S=0.\,$ Il principio variazionale ci dice che

$$\det|h_{ij} - E\delta_{ij}| = 0 , \qquad (8.3)$$

ovverosia

$$\det \begin{vmatrix} \epsilon_A - \lambda & -t \\ -t & \epsilon_B - \lambda \end{vmatrix} = 0 , \quad \lambda = E .$$
 (8.4)

Avremo

$$\lambda_{0} = \frac{\epsilon_{A} + \epsilon_{B}}{2} - \sqrt{t^{2} + \left(\frac{\epsilon_{A} - \epsilon_{B}}{2}\right)^{2}} = \epsilon_{0} ,$$

$$\lambda_{1} = \frac{\epsilon_{A} + \epsilon_{B}}{2} + \sqrt{t^{2} + \left(\frac{\epsilon_{A} - \epsilon_{B}}{2}\right)^{2}} = \epsilon_{1}$$
(8.5)

Avendo supposto $\epsilon_A < \epsilon_B$ otteniamo in generale uno stato legante con $\lambda_0 < \epsilon_A$ e coefficienti dello stesso segno ma $|c_A^0| > |c_B^0|$ cioè con più peso sullo stato $|A\rangle$, che è più basso in energia, e uno stato antilegante con autovalore $\lambda_1 > \epsilon_B$ e coefficienti di segno opposto con $|c_B^1| > |c_A^1|$, cioé con più peso sullo stato $|B\rangle$, più alto in energia.

Per $t \to 0$, cioè quando l'elemento di matrice dell'hamiltoniana fra stati A e B (fuori diagonale) è nullo, il che succede quando gli atomi sono molto distanti (o le funzioni d'onda si sovrappongono poco per qualche altro motivo) si ha

$$\lambda_0 \to \epsilon_A \quad C_A^0 = 1 \quad C_B^0 = 0$$

 $\lambda_1 \to \epsilon_B \quad C_A^1 = 0 \quad C_B^1 = 1$ (8.6)

Non si crea legame e la soluzione restituisce i due atomi **isolati**. In effetti, affinché si vada in questa direzione, poiché

$$\lambda = \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} \pm \sqrt{t^2 + \left(\frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{2}\right)^2} = \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} \pm t\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{2}\right)^2} , \quad (8.7)$$

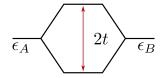
quello che conta non è che t sia piccolo in valore assoluto, bensì in rapporto alla differenza di energia $|\epsilon_A - \epsilon_B|$.

Quindi, se vale

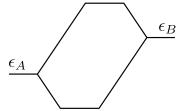
$$|\epsilon_A - \epsilon_B| \gg 2t$$
 , (8.8)

ovvero la distanza In energia tra i due stati è maggiore o molto maggiore dell'elemento di matrice dell'hamiltoniano che li connette non succede quasi niente (niente legame e i due stati molecolari tendono ai 2 atomi isolati).

COVALENTE



PREVAL. COVALENTE



Se invece i due stati sono vicini in energia anche un elemento di matrice piccolo è sufficiente a provocare un'**interazione**. Consideriamo la separazione ΔE fra

stato **legante** e stato **antilegante**:

$$\Delta E = \lambda_1 - \lambda_0 = 2t\sqrt{1 + \left|\frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{2t}\right|^2} \quad . \tag{8.9}$$

- 1. Atomi uguali: $\epsilon_A = \epsilon_B \rightarrow \Delta E = 2t$. Il legame è perfettamente covalente e lo splitting è una misura diretta dell'interazione fra i due atomi.
- 2. Atomi diversi: $\epsilon_A \neq \epsilon_B$. Lo stato molecolare legante non è perfettamente covalente e la sua carica è spostata verso l'atomo con energia più bassa ϵ_A (l'opposto succede per lo stato **antilegante**). Questa volta lo splitting è dovuto non solo all'elemento di matrice t, ma anche alla differenza di energia fra i due atomi. Se questa differenza è dell'ordine di 2t o più piccola il legame è ancora fortemente covalente.

I due elettroni, andando ad occupare il livello più basso, sono messi in **comune** in un orbitale che combina col segno + i due orbitali atomici di partenza, anche se in misura **ineguale**. Se invece $|\epsilon_A - \epsilon_B| \gg 2t$ i livelli molecolari **legante** e **antilegante** sono molto distanti e il legame non è covalente. Si tratta dei livelli dei 2 atomi isolati appena perturbati dalla presenza dell'elemento di matrice t.

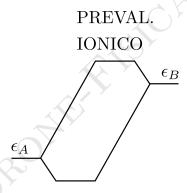


Figure 8.1: In queste condizioni i due elettroni vanno ancora ad occupare lo stato molecolare più basso, ma la situazione è di tipo prevalentemente **ionico**. Somiglia più ad un atomo A che acquista un elettrone diventando A^- a spese dell'atomo B che lo perde diventando B^+ .

Se gli atomi sono **più di** 2 la procedura è

- 1. Contare gli elttroni di valenza da sistemare.
- 2. Determinare il **numero minimo** N_{orb} di **orbitali** necessari a descrivere gli elettroni di **valenza**.
- 3. Al posto di un singolo **orbitale** per atomo possiamo utilizzare **orbitali ibridi**, cioè orbitali ottenuti dalla combinazione di orbitali **atomici** con diverso valore del momento angolare (ad esempio s p).
- 4. Impostiamo il problema secolare $N_{\rm orb} \times N_{\rm orb}$ e sfruttiamo al massimo la simmetria per ridurre le dimensioni del problema secolare.

8.1 Dimero omopolare

Nel caso di un dimero omonucleare come H_2^+ abbiamo visto che l'hamiltoniana è invariante sotto lo scambio dei 2 nuclei A e B, cioè è invariante per $\vec{r} \to -\vec{r}$. Quindi \hat{h}^e commuta con l'operatore di parità

$$[\hat{h}^e, \hat{P}] = 0. (8.10)$$

Quindi \hat{h}^e e \hat{P} hanno lo stesso insieme di autostati $\hat{h}^e | \alpha \rangle = \epsilon_\alpha | \alpha \rangle$ e $\hat{P} | \alpha \rangle = P_\alpha | \alpha \rangle$. L'operatore \hat{P} conserva la norma degli stati elettronici per cui $P_\alpha = e^{i\phi_\alpha}$. Inoltre, poiché $\hat{P}^2 | \alpha \rangle = | \alpha \rangle$, si ottiene $P_\alpha^2 = e^{2i\phi_\alpha} = 1$ per cui $\phi_\alpha = m\pi$ con m intero. Ci sono 2 valori indipendenti di m che sono $m = 0, 1, \ldots$ La simmetria dell'hamiltoniana sotto parità classifica i suoi autostati in 2 famiglie, quelli con $P_\alpha = 1$ che sono pari (vanno in se stessi applicando ϕ), gerade $|\alpha_g\rangle$, e quelli con $P_\alpha = -1$, che sono dispari, ungerade $|\alpha_u\rangle$.

Stati elettronici $|\alpha_g\rangle$ e $|\alpha_u\rangle$ sono ortogonali $\langle \alpha_g | \alpha_u \rangle = 0$ e inoltre l'elemento di matrice di \hat{h} tra questi stati è nullo $\langle \alpha_g | \hat{h}^e | \alpha_u \rangle = 0$, poiché l'hamiltoniana non può connettere stati con diversa parità.

In una molecola **biatomica**, se sviluppiamo gli autostati di \hat{h}^e in una base LCAO di stati dei 2 atomi **isolati** e poi tronchiamo lo sviluppo tenendo solo $N_{\rm orb}$ orbitali per atomo, otteniamo un problema secolare $2N_{\rm orb} \times 2N_{\rm orb}$. Utilizzando la simmetria possiamo ridurlo a due problemi $N_{\rm orb} \times N_{\rm orb}$, uno per gli stati $|\alpha_g\rangle$ e $|\alpha_u\rangle$. Se poi $N_{\rm orb}=1$ la simmetria è sufficiente a fornire direttamente autostati e autovalori di \hat{h}^e .

Chapter 9

Trimero omopolare

Consideriamo 3 atomi **monovalenti** che formano una molecola **triatomica**. Supponiamo che nella posizione di equilibrio questi atomi occupino i vertici di un triangolo equilatero. L'hamiltoniana \hat{h}^e di questa molecola è invariante per rotazioni di $2\pi/3$ attorno all'asse perpendicolare che passa per il suo centro. Dire che l'hamiltoniana è invariante per rotazione intorno all'asse equivale a dire che essa è invariante per rotazioni della coordinata elettronica $2\pi/3$ o $-2\pi/3$ intorno all'asse. Sia $\hat{R}_{2\pi/3}$ l'operatore che effettua questa **rotazione**. Si avrà

$$[\hat{h}^e, \hat{R}_{2\pi/3}] = 0 , (9.1)$$

per cui \hat{h}^e e $\hat{R}_{2\pi/3}$ possono essere diagonalizzate simultaneamente.

Sia $|\alpha\rangle$ un autostato di \hat{h}^e con autovalore ϵ_{α} : $\hat{h}^e|\alpha\rangle = \epsilon_{\alpha}|\alpha\rangle$. Questo sarà autostato di $\hat{R}_{2\pi/3}$ con autovalore ρ_{α} : $\hat{R}_{2\pi/3}|\alpha\rangle = \rho_{\alpha}|\alpha\rangle$. $\hat{R}_{2\pi/3}$ è un operatore unitario per cui $\rho_{\alpha} = e^{i\phi_{\alpha}}$. Applicare 3 volte l'operatore di rotazione equivale a riportare la molecola nella configurazione iniziale, cioè

$$\rho_{\alpha}^{3} = e^{i3\phi_{\alpha}} = 1 \rightarrow \phi_{\alpha} = \frac{2}{3}m\pi \rightarrow \rho_{\alpha} = 1, e^{\pm 2i\pi/3}$$
 (9.2)

Anche qui ci sono solo 3 valori indipendenti di $m=0,\pm 1$ che classificano gli autostati di \hat{h}^e in base alle loro proprietà sotto la rotazione di $2\pi/3$. Avremo quindi $|\alpha_{m=0}\rangle$, $|\alpha_{m=1}\rangle$, $|\alpha_{m=-1}\rangle$. Stati con m diverso sono ortogonali $\langle \alpha_m | \alpha_{m'} \rangle = \delta_{mm'}$, e l'elemento di matrice dell'hamiltoniana tra stati con m diverso è nullo: $\langle \alpha_m | \hat{h}^e | \alpha_{m'} \rangle = \epsilon_m \delta_{mm'}$.

Se ora prendiamo come base LCAO minima quella composta da un solo orbitale s per atomo possiamo determinare autovalori e autovettori di \hat{h}^e . Siano $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ i tre orbitali s che supponiamo essere ortonormali. Avremo $\epsilon = \langle 1|\hat{h}^e|1\rangle = \langle 2|\hat{h}^e|2\rangle = \langle 3|\hat{h}^e|3\rangle$ giacché gli atomi sono **identici** e inoltre $-t = \langle n|\hat{h}^e|n'\rangle$ sono anche uguali perché gli atomi sono uguali ed equidistanti. I tre stati molecolari possono essere costruiti formando opportune combinazioni lineari dei 3 orbitali atomici, per cui avremo:

$$|\alpha\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle , \qquad (9.3)$$

con c_1, c_2, c_3 in generale complessi. Ciascuno stato $|\alpha\rangle$ deve essere autostato di $\hat{R}_{2\pi/3}$, cioè

$$\hat{R}_{2\pi/3}|\alpha\rangle = e^{i2\pi m/3}|\alpha\rangle , \qquad (9.4)$$

con $m=0,\pm 1$. Esplicitando i tre coefficienti c_1,c_2,c_3 in termini di modulo e fase avremo

$$c_1 = A_1 e^{i\theta_1} , \quad c_2 = A_2 e^{i\theta_2} , \quad c_3 = A_3 e^{i\theta_3} ,$$
 (9.5)

cosicché

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{A_1^2 + A_2^2 + A_3^2}} \left[A_1 e^{i\theta_1} |1\rangle + A_2 e^{i\theta_2} |2\rangle + A_3 e^{i\theta_3} |3\rangle \right] .$$
 (9.6)

Applicando l'operatore $\hat{R}_{2\pi/3}$ ad $|\alpha\rangle$ si ottiene $\hat{R}_{2\pi/3}|\alpha\rangle = e^{i2m\pi/3}|\alpha\rangle$. Affinché valga questa condizione $A_1 = A_2 = A_3 = 1$ e $\theta_2 - \theta_1 = \frac{2}{3}m\pi$ e $\theta_3 - \theta_1 = -\frac{2}{3}m\pi$. A meno di un fattore di fase inessenziale, possiamo scrivere

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|1\rangle + e^{2im\pi/3} |2\rangle + e^{-2im\pi/3} |3\rangle \right) . \tag{9.7}$$

Solo 3 valori di $m=0,\pm 1$ danno luogo ad autostati distinti. In questa base \hat{h}^e è diagonale. Per conoscere esplicitamente gli autovalori dobbiamo moltiplicare h_{ij} per i 3 autovettori $|\alpha\rangle$. Prima però possiamo subito dire una cosa importante. Gli stati $|\alpha\rangle$ con $m=\pm 1$ sono uno il complesso coniugato dell'altro. Poiché l'hamiltoniana elettronica in assenza di campo magnetico è reale, questi stati soddisfano la stessa equazione di Shroedinger con lo stesso autovalore e quindi sono degeneri. Gli autovalori saranno

$$\begin{pmatrix} \epsilon & -t & -t \\ -t & \epsilon & -t \\ -t & -t & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{2im\pi/3} \\ e^{-2im\pi/3} \end{pmatrix} = \left(\epsilon - 2t \cos \frac{2m\pi}{3} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ e^{2im\pi/3} \\ e^{-2im\pi/3} \end{pmatrix} , \qquad (9.8)$$

per cui avremo

$$\epsilon_0 = \epsilon - 2t \; , \quad \epsilon_1 = \epsilon_{-1} = \epsilon + t \; , \tag{9.9}$$

e infatti gli stati con $m = \pm 1$ sono degeneri.

L'autovalore più basso di tutti corrisponde a m=0, cioè all'orbitale molecolare

$$|\alpha_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle) ,$$
 (9.10)

cioè alla combinazione completamente simmetrica dei 3 orbitali atomici $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$. Per rotazioni di $2\pi/3$ rimane inalterato ed è in un certo senso la generalizzazione dell'orbitale legante della molecola biatomica omonucleare (il fatto che sia $\epsilon_0 = \epsilon - 2t$ è dovuto al fatto che ogni atomo ha 2 vicini e non 1 solo come nel **dimero**).

Gli altri due stati hanno simmetria più bassa e per rotazioni di $2\pi/3$ vengono moltiplicati per un fattore di fase $e^{\pm i2\pi/3}$. Immaginando che i parametri ϵ e t tengano conto sia dell'effetto del campo nucleare che del campo medio di Hartree, dobbiamo sistemare i 3 elettroni nei vari orbitali molecolari in accordo al principio di Pauli. I primi due vanno nello stato più basso in energia $|\alpha_0\rangle$ e il terzo può

essere sistemato indifferentementeI in uno dei 2 orbitali degeneri, mentre l'altro rimane vuoto.

alla anfigura.
Alloio, ma c
anfiguracione ver
one occuperà il live. In effetti in un trimero omonucleare reale la configurazione non è quella di un triangolo equilatero. Infatti la degenerazione che deriva da questa configurazione

HILANIA NORONIE IA MONTE IA MO

Chapter 10

Catena di N atomi chiusa su se stessa con 1 orbitale per atomo

In una catena lineare di N atomi disponiamo ciascun atomo su un vertice del poligono regolare che rappresenta la catena. Questa volta l'hamiltoniana elettronica \hat{h}^e è invariante per rotazioni di $2\pi/N$ intorno all'asse perpendicolare che passa per il centro del poligono. In questo modo \hat{h}^e commuta con l'operatore di rotazione $\hat{R}_{2\pi/N}$:

$$\left[\hat{h}^e, \hat{R}_{2\pi/N}\right] = 0 , (10.1)$$

per cui gli autostati di \hat{h}^e saranno anche autostati di $\hat{R}_{2\pi/N}$ con autovalori $e^{i2\pi m/N}$ con

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm \frac{N-1}{2}$$
 N dispari,
 $m = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm \frac{N}{2}$ N pari. (10.2)

Usando una base LCAO minima di un orbitale s per atomo e indicando tali orbitali con $|n\rangle,\,n=1,...,N,$ gli orbitali molecolari saranno opportune combinazioni lineari di questi orbitali atomici. La simmetria sotto rotazione permette di determinare immediatamente tutti gli autovettori \hat{h}^e che saranno

$$|\alpha\rangle = |\alpha_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} e^{2imn\pi/N} |n\rangle .$$
 (10.3)

Questi orbitali molecolari diagonalizzano \hat{h}^e . Di nuovo abbiamo che orbitali con diverso m sono ortogonali e $\langle \alpha_{m'}|\hat{h}^e|\alpha\rangle=\epsilon_m\delta_{mm'}$. L'orbitale corrispondente a m=0 è la combinazione totalmente simmetrica degli orbitali atomici $|n\rangle$ e rappresenta la generalizzazione dell'**orbitale legante** del dimero omonucleare. Va notato che per N pari lo stato corrispondente a m=N/2 è la combinazione a **segni alterni** degli orbitali atomici $|n\rangle$ e rappresenta in un certo senso la generalizzazione dell'orbitale **antilegante** del dimero omonucleare.

Gli autovalori ϵ_m saranno:

$$\epsilon_m = \frac{1}{N} \sum_{n} \sum_{n'} e^{2im(n-n')\pi/N} \langle n' | \hat{h}^e | n \rangle . \tag{10.4}$$

Occorre quindi conoscere gli elementi dell'hamiltoniana elettronica tra gli orbitali atomici $|n\rangle$ e $|n'\rangle$. Mentre nel caso con 3 atomi ogni atomo aveva elementi con gli altri due e tutti gli elementi fuori diagonale erano uguali e pari a -t, qui ci possono essere elementi di matrice sia con atomi primi vicini, che con secondi vicini, etc. Indicando con ϵ gli elementi diagonali, che sono uguali perché gli atomi sono identici, e con -t gli elementi fuori diagonale fra atomi primi vicini, cioé |n-n'|=1 e con -t'' fra secondi vicini, cioé |n-n'|=2,... si avrà che $t'>t''>t'''>t'''>\dots$ poiché le funzioni d'onda degli orbitali **atomici** vanno a zero esponenzialmente.

Quando ci si allontana dall'atomo (e quindi gli elementi di matrice $h_{nn'}$ diventano sempre più piccoli man mano che si considerano atomi più distanti) avremo che gli autovalori ϵ_m saranno dati da

$$\epsilon_m = \epsilon - 2t \cos \frac{2\pi m}{N} - 2t'' \frac{4\pi m}{N} - \dots$$
(10.5)

da cui si vede che l'orbitale molecolare con m=0 è non degenere, mentre quelli relativi a $\pm m$ sono degeneri.

Se consideriamogli elementi di matrice solo fra atomi primi vicini avremo che le energie saranno date semplicemente da

$$\epsilon_m = \epsilon - 2t \cos \frac{2\pi m}{N} \ . \tag{10.6}$$

Le energie vanno da $\epsilon - 2t$ a $\epsilon + 2t$ se N è pari e fra $\epsilon - 2t$ a $\epsilon - 2t$ cos $\frac{2\pi(N-1)}{N}$ per N dispari (che si avvicina al valore $\epsilon + 2t$ al crescere di N).

Lo stato più basso in energia è lo stato con $\epsilon-2t$ e quello più alto lo stato con $\epsilon+2t$. Fra questi due valori di energia, al crescere di N, si addensa un numero sempre maggiore di livelli. Basta quindi avere una sovrapposizione non trascurabile fra atomi primi vicini affinché tutti gli **orbitali molecolari** siano estesi all'intera molecola e livelli energetici si distribuiscano nella **banda di energia** $(\epsilon-2t, \epsilon+2t)$.

Se gli **atomi** sono **monovalenti** allora dobbiamo sistemare in totale N elettroni negli N orbitali **molecolari** rispettando il principio di Pauli. Quindi metà degli orbitali molecolari sarà completamente occupata, mentre la restante sarà completamente **vuota**.

10.1 Benzene

Il benzene ha struttura esagonale. Secondo il metodo precedente possiamo costruire i sei orbitali molecolari come

$$|\alpha_{m=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle],$$

$$|\alpha_{m=1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[|1\rangle + e^{i\pi/3}|2\rangle + e^{2i\pi/3}|3\rangle - |4\rangle + e^{4i\pi/3}|5\rangle + e^{5i\pi/3}|6\rangle],$$

$$|\alpha_{m=-1}\rangle = |\alpha_{m=1}\rangle^*,$$

$$|\alpha_{m=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[|1\rangle + e^{2i\pi/3}|2\rangle + e^{4i\pi/3}|3\rangle + |4\rangle + e^{8i\pi/3}|5\rangle + e^{10i\pi/3}|6\rangle],$$

$$|\alpha_{m=-2}\rangle = |\alpha_{m=2}\rangle^*,$$

$$|\alpha_{m=3}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[|1\rangle - |2\rangle + |3\rangle - |4\rangle + |5\rangle - |6\rangle].$$
(10.7)

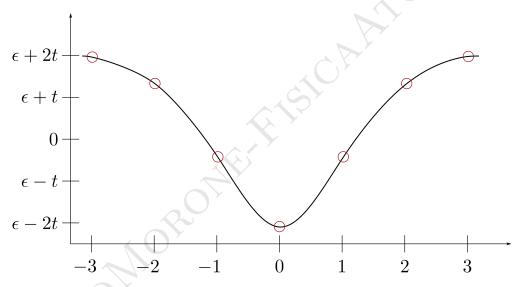


Figure 10.1: I cerchi sono i livelli energetici della molecola ciclica esagonale con un orbitale per atomo, nell'ipotesi in cui trascuriamo tutti gli elementi di matrice che non siano primi vicini (approssimazione **tight-binding a primi vicini**).

Nel caso del benzene la situazione è diversa poiché non abbiamo un solo **atomo** per vertice, né un solo **orbitale** per atomo. Il benzene C_6H_6 è composto da 6 unità CH, 12 atomi in totale. Il carbonio ha la configurazione elettronica $1s^22s^22p^2$. L'idrogeno è ovviamente 1s. Supponendo che gli orbitali del core 1s del carbonio non partecipano in modo apprezzabile alla formazione di **orbitali molecolari**, scegliamo come base LCAO minima per ogni unità CH gli orbitali di **valenza**del **carbonio** (1 orbitale 2s e orbitali 2p) e l'orbitale 1s dell'idrogeno, cioé in totale 5 orbitali per ogni unità CH.

Al posto dei 4 orbitali 2s e 3p possiamo usare i 3 orbitali **ibridi** sp^2 e l'orbitale p_z . Abbiamo in totale 30 orbitali atomici , 5 per ogni unità CH. I 30 orbitali molecolari che diagonalizzano l'hamiltoniana elettronica sono combinazioni lineari

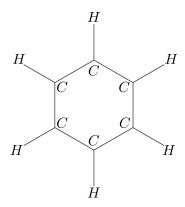


Figure 10.2: Molecola di benzene.

dei 30 orbitali atomici. Ciascun orbitale molecolare può ospitare 2 elettroni. Non vogliamo diagonalizzare una matrice 30×30 e grazie all'uso della simmetria possiamo ridurre il problema 30×30 in 5 problemi 6×6 . Innanzitutto conviene prima combinare gli orbitali atomici dello stesso tipo (tutti gli α , tutti i β , etc.) in modo da formare **orbitali molecolari intermedi** $|M\rangle$ che non sono ancora autostati di \hat{h}^e , ma sono autostati delle operazioni simmetria **esagonale**. Conviene quindi formare i 5 tipi di orbitali molecolari

$$|M_j(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^{6} e^{2im\pi/6} |j_n\rangle ,$$
 (10.8)

dove $j = \alpha, \beta, \gamma, P, h$.

Ogni tipo di orbitale ne rappresenta in realtà 6, uno per per ogni valore di $m=0,\pm 1,\pm 2,3$, per cui in totale saranno 30 e tutti **autostati delle rotazioni multiple** di $2\pi/6$ intorno al centro dell'esagono. Essendo autostati dell'operatore di rotazione, orbitali con m diverto sono **ortogonali** e elementi di matrice dell'hamiltoniana fra stati con m diverso sono **nulli**:

$$\langle M_i(m)|M_j(m')\rangle = \delta_{mm'}S_{ij}(m) ,$$

$$\langle M_i(m)|\hat{h}^e|M_j(m')\rangle = \delta_{mm'}H_{ij}(m) ,$$
(10.9)

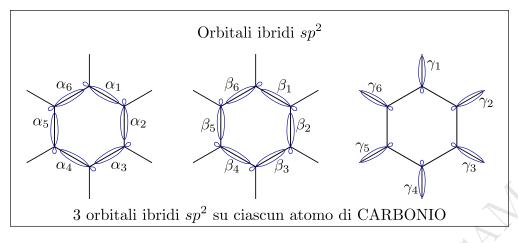
per $i, j = \alpha, \beta, \gamma, P, h$. Abbiamo quindi 5 problemi 6×6 da risolvere. Per risolverli facciamo un pò di approssimazioni:

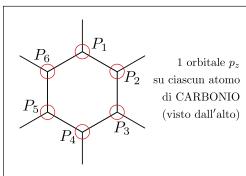
1. prendiamo tutti gli orbitali atomici ortonormali tranne gli overlap

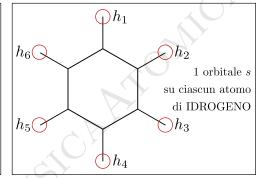
$$S_{\alpha\beta} = \langle \alpha_1 | \beta_1 \rangle$$
 e simili ,
 $S_{\gamma n} = \langle \gamma_1 | n_1 \rangle$ e simili ; (10.10)

2. per l'hamiltoniana oltre agli elementi diagonali del tipo

$$\epsilon_i = \langle i_n | \hat{h} | i_n \rangle , \quad i = \alpha, \beta, \gamma, P, h ,$$
 (10.11)







prendiamo diversi da zero gli stssi elementi presi diversi da zero per gli **overlap**:

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \langle \alpha_1 | \hat{h} | \beta_1 \rangle = -t_{CC\sigma} \quad \text{e simili} ,$$

$$\epsilon_{\gamma n} = \langle \gamma_1 | \hat{h} | h_1 \rangle = -t_{CH\sigma} \quad \text{e simili} ,$$

$$\epsilon_{PP} = \langle P_1 | \hat{h} | P_2 \rangle = -t_{PP\pi} \quad \text{e simili} .$$

$$(10.12)$$

Avremo quindi le matrici S e H mostrate in figura 10.3. Notiamo che gli orbitali

	0					
α	β	γ	P	h		
1	$S_{lphaeta}$	0	0	0		
$S_{lphaeta}$	1	0	0	0		
0	0	1	0	$S_{\gamma h}$		
0	0	0	1	0		
0	0	$S_{\gamma h}$	0	1		
	$\frac{1}{S_{lphaeta}}$	$ \begin{array}{c c} 1 & S_{\alpha\beta} \\ S_{\alpha\beta} & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} $	$egin{array}{c cccc} 1 & S_{lphaeta} & 0 & & & & & & & & & & & & & & & & & $	$egin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		

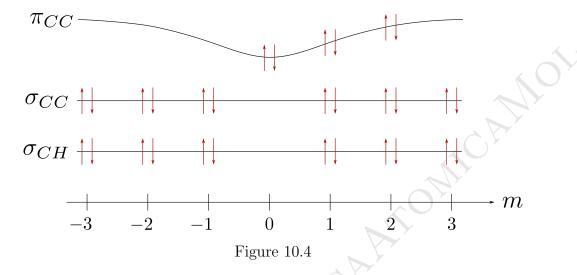
H								
	α	β	γ	P	h			
α	$\epsilon_{lphaeta\gamma}$	$-t_{CC\sigma}$	0	0	0			
β	$-t_{CC\sigma}$	$\epsilon_{lphaeta\gamma}$	0	0	0			
γ	0	0	$\epsilon_{lphaeta\gamma}$	0	$-t_{CH\sigma}$			
P	0	0	0	$\epsilon_P - 2t_{PP\pi} \cos \frac{2m\pi}{6}$	0			
h	0	0	$-t_{CH\sigma}$	0	ϵ_n			

Figure 10.3

 σ_{CC} e σ_{CH} danno luogo a legami **covalenti** completamente localizzati fra le coppie

di **atomi primi vicini** coinvolti nel legame. Il legame π_{CC} coinvolge tutti e sei gli **atomi di carbonio** e dà luogo ad una funzione d'onda delocalizzata su tutto l'anello del benzene.

Sistemiamo ora i 30 elettroni. I livelli sono mostrati in figura 10.4



Chapter 11

Spettri molecolari

L'energia di una molecola che si trova nello stato a specificato dai numeri quantici:

- 1. i = numero quantico elettronico,
- 2. n =numero quantico vibrazionale,
- 3. k = numero quantico rotazionale,

è

$$E_{ink} = \epsilon_i^e(R_0) + E_V + E_R \quad , \tag{11.1}$$

dove

$$E_V = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) ,$$

$$E_R = Bk(k+1) ,$$
(11.2)

con $B = \hbar^2/(2\mu R_0^2)$ costante rotazionale. In approssimazione di dipolo elettrico, l'ampiezza di transizione per l'assorbimento o l'emissione di **radiazione** è proporzionale all'elemento di matrice dell'operatore di dipolo elettrico D:

$$\vec{D} = \sum_{i} z_i \vec{R}_i - \sum_{j} \vec{r}_j , \qquad (11.3)$$

dove R_i sono le posizioni dei **nuclei** e $\vec{r_j}$ le posizioni degli elettroni. L'elemento di matrice diagonale di \vec{D} nello stato a:

$$\vec{D}_{aa} = \langle \psi_a | \vec{D} | \psi_a \rangle , \qquad (11.4)$$

è il momento di dipolo elettrico permanente della molecola.

Molecole biatomiche omonucleari non hanno momento di dipolo elettrico permanente giacché le funzioni d'onda ψ_a sono autostati della parità e \hat{D} connette stati di parità **opposta**.

Le molecole eteronucleari hanno invece un valore non nullo di \vec{D}_{aa} , hanno cioè un momento di dipolo elettrico permanente, poiché esiste un eccesso di carica associato con uno dei **nuclei**. Poiché i **moti rotazionale e vibrazionale** conservano la simmetria della molecola, gli elementi di matrice di \hat{D} tra differenti

stati vibrazionali o rotazionali (ma in un dato **stato elettronico**) devono essere nulli per **molecole omoonucleari simmetriche**. Di conseguenza le molecole omonucleari simmetriche non hanno spettro rotazionale o vibrazionale senza una **transizione elettronica**.

Al contrario, molecole con un **momento di dipolo elettrico permanente**, come $HC\ell$, hanno spettri corrispondenti a transizioni rotazionali e vibrazionali senza cambiamento nello stato elettronico. Le regole di selezione sono

- $\Delta k = \pm 1$ se $\Lambda = 0$ (Λ è il modulo della componente del momento angolare elettronico lungo l'asse internucleare.
- $\Delta M_k = 0, \pm 1.$
- Se $\Lambda \neq 0$ possiamo avere $\Delta k = 0, \pm 1$.

Questo è dovuto al fatto che, sebbene il fotone assorbito o emesso porta una unità di momento angolare, il momento angolare dovuto alla rotazione nucleare può cambiare senza che cambi il momento angolare totale, ammesso che il momento angolare elettronico fa un cambiamento uguale ed opposto.

Lo spettro puramente **rotazionale** di una molecola **biatomica** consiste di linee nel **lontano infrarosso** e nella regione delle **microonde**. Le frequenze di queste linee sono date da

$$h\nu_{k+1,k} = E_R(k+1) - E_R(k) = B[(k+1)(k+2) - k(k+1)] = B[k^2 + 2 + 3k - k^2 - k],$$

$$h\nu_{k+1,k} = 2B(k+1).$$
(11.5)

11.1 Transizioni vibrazionali

Le transizioni vibrazionali possono capitare se l'elemento di matrice

$$D_{nn'} = \langle \psi_{n'} | \vec{D}(R) | \psi_n \rangle \tag{11.6}$$

è non nullo. $\vec{D}(R)$ è l'elemento di matrice dell'operatore di dipolo elettrico come funzione della distanza internucleare R. ψ_n sono le autofunzioni dell'oscillatore armonico. Sviluppando D(R) intorno a R_0 otteniamo

$$D(R) = D(R_0) + \frac{dD(R)}{dR} \Big|_{R=R_0} (R - R_0) + \dots$$
 (11.7)

Trascurando i termini del 2^o ordine in quanto l'ampiezza delle vibrazioni è piccola in confronto a R_0 abbiamo

$$D_{nn'} = \langle \psi_{n'} | (R - R_0) | \psi_n \rangle . \tag{11.8}$$

Poiché R connette stati di parità opposta, avremo che $D_{nn'}$ è non nullo ammesso che $\Delta n = \pm 1$. In realtà possono esserci anche transizioni con $\Delta n = \pm 2, \pm 3$, ma sono molto meno **intense**.

Per una molecola in uno stato Σ ($\Lambda = 0$) la transizione vibrazionale è accompagnata da una transizione rotazionale con $\Delta k = \pm 1$.

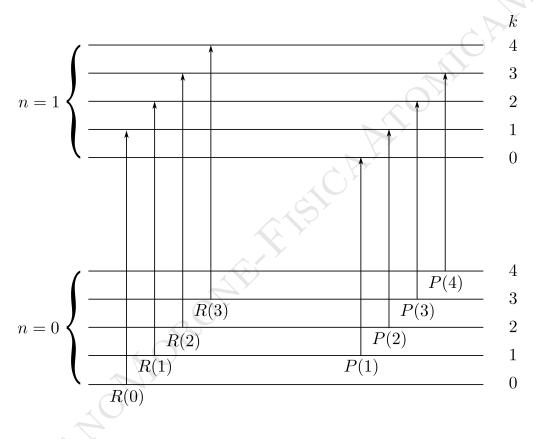
- Le transizioni $n \to n+1$ con $\Delta k = +1$ formano la branca R.
- Le transizioni $n \to n+1$ con $\Delta k = -1$ formano la branca P.

Le frequenze di queste linee sono date da

$$\hbar\omega^{R} = E(n+1, k+1) - E(n, k) = 2B(k+1) + \hbar\omega_{0} \quad \text{branca } R ,$$

$$\hbar\omega^{P} = E(n+1, k-1) - E(n, k) = -2Bk + \hbar\omega_{0} \quad \text{branca } P .$$
(11.9)

Entrambe le branche formano la **banda roto-vibrazionale** che è nella parte inferiore dello spettro.



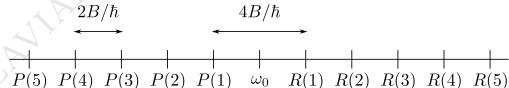


Figure 11.1: Misurando la separazione tra le righe si può calcolare B e da questo R_0 essendo $B = \hbar/(2\mu R_0^2)$.